COMPTES RENDUS

DES SÉANCES

DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 6 JUILLET 1914.

PRÉSIDENCE DE M. P. APPELL.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

SPECTROSCOPIE. — *Observations générales sur les raies ultimes des éléments dans les diverses sources lumineuses.* Note de M. **Arnaud de Gramont.**

Si dans des sources lumineuses de nature très différentes, mais cependant capables d'émettre le spectre de lignes d'un élément, nous comparons les intensités relatives et les sensibilités quantitatives de ces lignes, nous voyons parfois varier ces valeurs d'une manière tout à fait frappante.

Prenons d'abord les raies ultimes des spectres de dissociation dans l'étincelle condensée. Ce sont, parmi celles de grande sensibilité, les raies qui disparaissent les dernières quand la teneur décroissante de l'élément qu'elles représentent tend vers zéro. Dans des travaux antérieurs [1], j'ai

---

[1] *Comptes rendus*, 21 mai, 22 juillet 1907; 15 juin 1908; 3 et 17 janvier, 25 juillet 1910; 22 juillet 1912; et *VIIe Congrès de Chimie appliquée* (Londres, 1909).

montré que ces lignes résistent à l'effet de la self-induction sur l'étincelle de capacité, et qu'on les retrouve dans l'arc, dans l'enveloppe du cône bleu du bec Bunsen, dans la flamme du chalumeau oxyacétylénique, et même dans celle du chalumeau oxygène-gaz d'éclairage. Elles comprennent les raies spontanément renversables.

La présence des mêmes raies, ultimes pour l'étincelle condensée, dans ces diverses sources de lumière, n'implique pas nécessairement la persistance de leur sensibilité dans des conditions aussi différentes. Nous sommes en droit de nous demander comment variera cette sensibilité, et si les mêmes raies resteront les ultimes, ou bien si la sensibilité maximum passera à d'autres, et s'il sera possible alors de prévoir le sens de ce changement, et enfin si nous pourrons établir, pour cela, sinon des lois, du moins des règles générales.

Mais avant d'aller plus loin, je tiens à donner ici l'explication de certaines divergences entre les déterminations de raies ultimes que j'ai présentées à maintes reprises à l'Académie depuis 1907, et des déterminations poursuivies à l'étranger au moyen de procédés différents. En donnant leur définition et leurs caractéristiques, j'ai fait observer que les raies ultimes ne sont pas nécessairement les plus fortes du spectre d'un corps simple. Ce ne sont pas les « Hauptlinien » des physiciens allemands, et l'on risquerait de tomber complètement dans l'erreur en considérant comme raies ultimes, ou même raies de sensibilité notable, celles qui, dans le spectre d'étincelle de l'élément isolé, impressionnent le plus fortement la plaque photographique, ou bien persistent les dernières pour des durées d'exposition de plus en plus courtes. C'est ainsi que MM. Hartley et Moss [1], dans des recherches, d'ailleurs fort intéressantes, se sont attachés, par des pesées des électrodes d'un métal isolé entre lesquelles jaillissait l'étincelle pendant un temps très court, à évaluer la plus petite quantité de substance capable de donner les raies qu'ils ont considérées alors comme les ultimes de ce métal. A la mesure des temps de pose, les auteurs avaient avantageusement substitué celle du nombre d'étincelles produites au moyen d'un contact à ressort. Les raies ainsi trouvées sont celles de plus grand effet

---

(1) *Proc. Roy. Soc.*, July 26, 1912. — Je regrette d'avoir à formuler ces critiques en interprétant les résultats obtenus par un savant aussi éminent que W.-N. Hartley, auquel la spectroscopie doit tant de progrès nouveaux et de découvertes si brillantes dans toutes ses branches. La Science anglaise vient d'être douloureusement éprouvée par sa perte récente; qu'il nous soit permis d'exprimer ici toute notre admiration pour l'ensemble de son œuvre scientifique si étendue et si importante.

photochimique sur le gélatinobromure, mais nullement les plus capables de déceler un élément à l'état de traces dans un composé quelconque. Ce procédé des temps de pose décroissantes ne donne nullement les mêmes résultats que celui des teneurs décroissantes, où est seulement mesurée la sensibilité quantitative vraie des raies d'un élément. J'ai toujours employé cette dernière méthode pour déterminer les raies ultimes dans les conditions réelles où leur présence pourra être utilisée. Les résultats obtenus par MM. Hartley et Moss sont, pour la presque totalité des éléments cités dans leur mémoire, en désaccord, non seulement avec ceux que j'ai trouvés, mais aussi avec ceux qu'ont fourni à MM. Pollok et Leonard les liquides où ils ont suivi la persistance quantitative des raies, et où, au contraire, les ordres de disparition de celles-ci sont généralement en concordance avec les résultats de mes recherches sur les alliages, les minéraux et les sels fondus. Citons par exemple le plomb; MM. Hartley et Moss trouvent comme les plus fortes et les plus persistantes de ce métal, avec une seule étincelle, les raies λ 4387,3; 4245,2; 4058,0; 3683,6 et cinq autres raies beaucoup plus faibles, tandis que les déterminations quantitatives directes me montrent que 4058,0 et 3683,6 sont bien les ultimes, mais que 4387,3 et 4245,2 ne présentent en réalité, malgré leur intensité, qu'une très faible sensibilité (¹). Quant au bismuth, aucune des raies qui persistent sur la plaque sous l'action d'une seule étincelle n'offre de sensibilité quantitative réelle; elles disparaissent pour des teneurs de l'ordre du centième de bismuth dans le plomb, tandis que les raies ultimes vraies λ 3067,8; 2898,1 persistent encore au dix-millième, malgré l'insuffisance de leur intensité qui n'impressionne pas la plaque pour une seule étincelle du métal pur.

En comparant, comme nous voulons le faire, les spectres des diverses sources lumineuses dont il a été question, nous serons amenés à discuter leur température relative et à les classer par rapport à celle-ci. Les idées modernes, et spécialement les travaux de Ritz, nous font concevoir les raies spectrales comme attribuables à l'influence de champs magnétiques intenses siégeant dans l'atome lui-même. L'énergie de ces systèmes serait purement électromagnétique (²). Quel serait alors le rôle de la température proprement dite, surtout dans le cas de l'étincelle électrique ? Les observations suivantes nous permettront peut-être de nous en faire une idée. On sait que la décharge de la bouteille de Leyde est oscillante, et donne nais-

---

(¹) J'avais autrefois signalé ce fait comme typique (*Comptes rendus*, 21 mai 1907).

(²) WALTHER RITZ, *Gesammelte Werke*, p. 180.

sance à une série d'étincelles se succédant très rapidement. L'étincelle, qui remplit ainsi l'intervalle explosif, a tendance à se transformer en arc, et dans celui-ci la différence de potentiel entre les électrodes et, par suite, la chaleur fournie pour un courant donné deviendraient alors beaucoup plus faibles (¹).

Si, d'autre part, nous nous reportons aux importantes mesures thermo-électriques de Pflüger (²) sur la répartition de l'énergie dans les spectres d'étincelle des métaux, nous trouvons que ceux-ci présentent des maxima fort accentués dans la partie très réfrangible de l'ultraviolet, et incomparablement plus intenses que le maximum de l'arc au charbon, situé dans les régions, moins réfrangibles, des bandes du cyanogène. Les spectres de fortes étincelles condensées de différents métaux étaient obtenus dans un spectromètre à partie optique de quartz ou de fluorine, muni d'un bolomètre ou d'une pile thermo-électrique de Rubens. Les déviations galvanométriques étaient de plusieurs centaines de divisions de l'échelle. J'ai comparé les positions, forcément assez approchées, de ces maxima avec celles des raies ultimes du même métal, et j'ai trouvé entre ces positions une concordance très satisfaisante. On peut certainement en conclure que ces maxima coïncident, soit en général avec les raies ultimes proprement dites, soit avec des groupes de raies de grande sensibilité. Citons, par exemple, le magnésium dont le spectre présente un nombre restreint de lignes, et dont la structure permet alors une plus facile exploration par ce procédé : la plus grande quantité d'énergie mesurée par l'auteur, dans toutes ses recherches, y a été reconnue; elle était de 900 divisions de l'échelle, et située vers λ 2800, ce qui correspond bien à la région assez étroite des raies ultimes du magnésium: λ 2852,2; 2802,8; 2795,6. La comparaison des raies ultimes, déterminées sur les clichés photographiques, avec les maxima galvanométriques, ne peut se poursuivre pour tous les corps, car chez certains d'entre eux, le zinc et l'aluminium notamment, ces maxima viennent se placer dans la région tout à fait réfrangible entre λ 2100 et 1860, où la sensibilité du gélatinobromure est très affaiblie. Malgré cela les raies du zinc et de l'aluminium de cette région m'ont souvent décelé ces métaux à l'état d'impuretés sur les clichés de spectres d'étincelle condensée.

(¹) Cf. J.-J. Thomson, *Passage de l'électricité dans les gaz*, p. 519.

(²) *Die Energieverteilung in den Funkenspektren der Metalle* (*Physikalische Zeitschr.*, t. V, 1904, et *Zeitschr. f. Wissenschaft. Photogr.*, t. II, 1904, p. 31).

Tout ce que nous venons de voir nous autorise, me semble-t-il, à considérer les spectres d'étincelle comme accompagnés d'une plus haute température, ou si l'on préfère, d'une forme d'énergie plus intense que les spectres d'arc. Nous placerons donc les spectres d'étincelle en tête de notre énumération des sources lumineuses, supposées classées dans l'ordre thermique (ou énergétique) décroissant; nous pourrons ainsi interpréter plus simplement les conclusions à présenter ici. Elles ont été tirées de l'observation des variations de sensibilité quantitative des raies de plus grande sensibilité d'un même élément dans les diverses sources lumineuses suivantes, que nous supposerons classées suivant des températures décroissantes : étincelles condensées avec self; sans self, étincelle non condensée, arc, chalumeau oxyacétylénique, chalumeau oxygène-gaz d'éclairage. Les essais ont porté sur près de quarante corps simples, et je crois pouvoir en tirer les règles suivantes qui, jusqu'ici, n'ont pas paru présenter d'exceptions.

I. Si dans des sources de températures différentes les raies d'un élément ne conservent pas la même sensibilité, les raies ultimes seront, en tout cas, comprises parmi un très petit nombre de lignes, déjà de grande sensibilité avec l'étincelle condensée.

II. Les raies de sensibilité maximum seront d'autant moins réfrangibles que la température (ou l'énergie) de la source sera moins élevée.

Inversement donc, pour une source de plus haute température, ou si l'on préfère de plus grande énergie d'émission ([1]), la sensibilité maximum sera reportée plus loin dans l'ultraviolet, sur une raie de plus courte longueur d'onde.

Ajoutons que, pour beaucoup d'éléments, disons même pour la plus grande partie d'entre eux, les métaux alcalins, le gallium, l'indium, le thallium, le cuivre, l'argent, le plomb, etc., les raies ultimes restent les mêmes dans toutes les sources que nous avons énumérées. La flamme ordinaire du bec Bunsen fait exception; elle fournit d'ailleurs rarement des spectres de lignes, sauf pour les métaux alcalins, le thallium et l'indium, où les raies ultimes restent les mêmes. Mais l'enveloppe immédiate du cône bleu, lorsqu'on isole son image comme l'a fait M. de Watteville ([2]), présente les raies de l'étincelle de self-induction et de l'arc, et à cette région

([1]) D'origine électromagnétique ou chimique.

([2]) C. de Watteville, *Recherches expérimentales sur les spectres de flammes* (Thèse, 1904).

bien délimitée pourront s'appliquer les règles que nous venons de donner.

L'exemple typique de lignes dont la sensibilité varie avec la température nous est fourni par les métaux alcalino-terreux, qui présentent, chacun, trois raies de grande sensibilité dans les étincelles diverses et dans l'arc, raies homologues se comportant absolument de la même manière, d'un spectre à l'autre; elles ont pour longueurs d'ondes :

	[g'].	[H].	[K].
Calcium	4226,9	3968,6	3933,8
Strontium	4607,5	4215,7	4077,9
Baryum	5535,7	4934,2	4554,2

nous pouvons y ajouter, suivant Runge et Precht (1) :

Radium	4826,1	4682,4	3814,6

Les raies du calcium s'identifient, on le sait, avec *g'*, H et K du spectre solaire et, pour simplifier l'exposition, nous désignerons par les mêmes lettres les raies correspondantes des autres métaux, placées dans la même colonne. Pour les quatre métaux, H et K sont les plus fortes de l'étincelle; dans l'arc, les trois raies ont des intensités à peu près égales, quoique numériquement évaluées de façons différentes suivant les observateurs.

Les raies *g'* apparaissent seules dans la flamme totale du bec Bunsen, soit sur la plaque photographique, soit à l'observation oculaire directe. Mes recherches n'ont porté que sur les trois premiers métaux, et j'ai déjà désigné H et K comme leurs ultimes de l'étincelle (2), K étant la dernière à disparaître; mais *g'* est d'une extrême sensibilité, elle aussi, et qui le cède à peine aux deux autres (3). Dans les chalumeaux à oxygène, les raies H et K, d'ultimes qu'elles étaient pour l'étincelle, sont devenues raies de fortes teneurs, bien visibles avec l'acétylène, faibles avec le gaz d'éclairage et absentes pour de petites quantités du métal correspondant. Dans ces chalumeaux, comme dans toutes les flammes, les lignes *g'* sont intenses et extrêmement sensibles; ce sont elles, les moins réfrangibles des trois raies de grande sensibilité de chaque métal, qui, ayant seules conservé leur sensibilité, sont devenues les ultimes. On voit donc là une application frappante des règles

(1) *Physikalische Zeitschrift*, 4. Jahr., n° 10, p. 285.

(2) *Comptes rendus*, 25 juillet 1910.

(3) *g'* du calcium est toujours, et dans tous les cas, la mieux observable pour l'œil, à cause de la position de H et K à la limite de visibilité du spectre. *g'* du baryum (5535,7) doit être photographiée avec des plaques sensibilisées pour le vert.

que nous avons données, la sensibilité s'étant déplacée vers le rouge pour des sources lumineuses dont la température est abaissée.

Nous aurons une transformation du même genre, mais moins tranchée, pour les triplets du chrome et du manganèse. Dans les alliages à teneurs décroissantes, comme dans les sels en fusion, chacun de ces métaux a pour raies de grande sensibilité ([1]) deux triplets bien caractéristiques, l'un dans le visible, l'autre dans l'ultraviolet. Ils sont, dans l'étincelle condensée, d'intensités assez voisines, mais le triplet de l'ultraviolet est, pour les deux métaux, nettement le plus sensible, et il contient les raies ultimes :

Chrome......	{ 4289,9; 4275,0; 4254,5 }	{ 3605,5; 3593,6; 3578,8 }
Manganèse....	{ 4034,7; 4033,2; 4031,0 }	{ 2605,8; 2593,8; 2576,2 }

Dans l'arc, les intensités des triplets violets sont les plus fortes et, avec les chalumeaux, la sensibilité de ceux-ci est devenue de beaucoup la plus grande, son déplacement s'étant, comme on devait le prévoir, produit vers le rouge, en faisant passer les raies violettes au rang d'ultimes.

Pour le manganèse, notamment, le triplet vers 4030, donne, avec les chalumeaux, une réaction spectrale d'une sensibilité excessive, qui montre ce métal dans une foule de minéraux, dans les poussières de l'air (Hartley), dans tous les minerais de fer, sauf l'oligiste de l'île d'Elbe, et dans presque tous les produits métallurgiques.

Nous pourrions citer ici d'autres exemples, tels que ceux du fer et du nickel, frappants surtout quand, sur un même cliché, on juxtapose le spectre de l'étincelle et celui du chalumeau. On y voit du premier coup d'œil, non seulement le déplacement de l'intensité maximum, mais aussi la diminution de l'étendue du spectre dans l'ultraviolet, dont la limite recule vers le rouge, quand la température de la source s'abaisse.

Aussi serait-il d'un grand intérêt de reprendre les mesures thermo-électriques ou bolométriques de M. Pflüger, avec toutes les sources de lumière, capables d'émettre les spectres de lignes d'un même corps simple, puis de poursuivre ces mêmes séries de mesures pour le plus grand nombre possible d'éléments. On pourrait sans doute établir ainsi, pour les spectres discontinus, une loi correspondante à celle de Wien pour un corps noir, et confirmer les hypothèses qui se dégagent du présent travail, à savoir : que les raies qui présentent le maximum d'énergie, et, le plus souvent, le

---

([1]) *Comptes rendus*, 22 juillet 1912.

maximum de sensibilité, sont d'autant plus réfrangibles que la température de leur source est plus élevée.

Quoi qu'il en soit, les indications données ici permettront tout au moins de s'orienter plus facilement dans la recherche des raies ultimes et dans l'étude de la sensibilité quantitative des spectres de lignes.

THERMOCHIMIE. — *Étude thermochimique de quelques hydrates du sulfate de manganèse. Isoméries.* Note [1] de M. de Forcrand.

J'ai publié récemment [2] une Note sur la préparation de quelques hydrates du sulfate manganeux, obtenus les uns à froid ou à température relativement basse, les autres au moins à 100°.

Je me suis proposé de rechercher comment varie, dans chaque série, la chaleur de fixation des molécules d'eau successives, et plus spécialement si les nombres sont les mêmes d'une série à l'autre pour des hydrates de même composition.

Pour donner à ces déterminations toute la rigueur possible, j'ai d'abord mesuré la variation de la chaleur de dissolution avec la température vers +15°; en fait elle se traduit par $0^{Cal},055$ par degré en plus ou en moins; j'ai pu alors rapporter tous mes nombres à la température constante de +15°, et j'ai fait la même correction pour les résultats précédemment obtenus par Thomsen pour pouvoir les comparer avec les miens.

J'ai pu alors dresser le Tableau suivant pour les chaleurs de dissolution :

Série d'expériences A (produits obtenus à température basse).

	Cal	Différence.
$SO^4Mn + 7H^2O$.......	— 3,251	
		3,211, soit 1,605 pour H^2O
$SO^4Mn + 5H^2O$.......	— 0,040	
		1,893
$SO^4Mn + 4H^2O$.......	+ 1,853	
		3,717
$SO^4Mn + 3H^2O$.......	+ 5,570	
		3,799
$SO^4Mn + 2H^2O$.......	+ 9,369	
		4,371
$SO^4Mn + 1H^2O$.......	+13,740	
		2,300, soit 5,880 pour H^2O
$SO^4Mn + 0,6H^2O$.....	+16,040	
$SO^4Mn + 0,5H^2O$.....	+16,300	
SO^4Mn anhydre........	+19,620 (par extrapolation).	

---

(1) Reçue dans la séance du 29 juin 1914.
(2) *Comptes rendus*, t. 158, 1914, p. 1760.

Série d'expériences B
(produits obtenus à la température de 100° au moins).

	Cal	Diff.
$SO^4Mn + 2H^2O$.....	+ 5,668	
		1,002
$SO^4Mn + 1,5H^2O$...	+ 6,670	
		0,965
$SO^4Mn + 1H^2O$.....	+ 7,635	
		5,935
SO^4Mn anhydre......	+13,570	

Expériences de Thomsen.

	Cal	Diff.
$SO^4Mn + 5H^2O$.....	− 0,089	
		2,190
$SO^4Mn + 4H^2O$.....	+ 2,101	
		1,861
$SO^4Mn + 3H^2O$.....	+ 3,962	
		2,071
$SO^4Mn + 2H^2O$.....	+ 6,033	
		1,583
$SO^4Mn + 1H^2O$.....	+ 7,610	
		5,905
SO^4Mn anhydre	+13,515	

Tous ces résultats ont été reportés sur le graphique ci-joint (où les nombres de Thomsen sont figurés par des croix).

L'examen de ces Tableaux et du graphique qui les résume conduit aux remarques suivantes :

1° Il y a accord, pour le sel anhydre et le monohydrate, entre les valeurs de Thomsen et celles que j'ai obtenues pour les produits de la série B. De même il y a accord pour le pentahydrate entre le nombre de Thomsen et celui que m'a donné le pentahydrate A (attendu qu'on ne peut pas répondre de différences inférieures à $0^{Cal},050$).

2° Mais ce qui frappe tout d'abord, c'est qu'il n'y a plus de concordance entre les valeurs de Thomsen et celles que j'obtiens (série A) pour les hydrates à 2, 3 et $4H^2O$. Dans cette série A, les différences que je trouve d'un hydrate à l'autre sont :

1,605 1,893 3,717 3,799 4,371 5,880

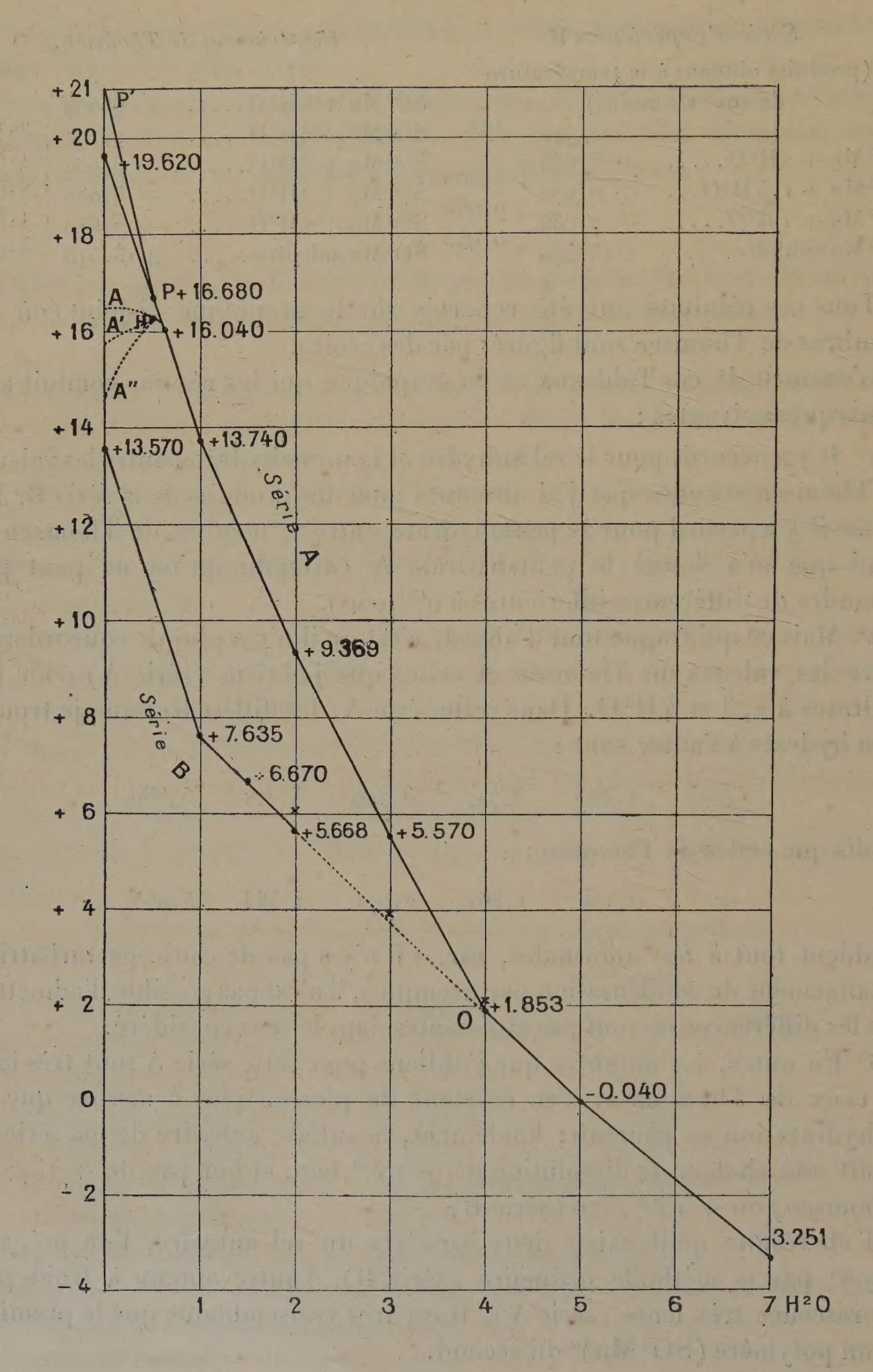
tandis que celles de Thomsen :

x 2,190 1,861 2,071 1,583 5,905

semblent tout à fait anormales, car, s'il n'y a pas de cause perturbatrice (changement de condensation par exemple), il n'est pas possible d'admettre que les différences ne sont pas croissantes dans le sens considéré.

3° En outre, les nombres que j'obtiens pour cette série A sont très loin de ceux de Thomsen et s'en écartent de plus en plus à mesure que la déshydratation se poursuit; finalement, le sulfate anhydre de ma série A aurait une chaleur de dissolution de $+ 19^{Cal},620$, et non pas de + 13,515 (Thomsen) ou $+ 13^{Cal},570$ (série B).

Il en résulte qu'il existe deux isomères du sel anhydre, l'un préparé à 300° par la méthode ordinaire (série B), l'autre obtenu à froid par efflorescence très lente (série A). Il est très vraisemblable que le premier est un polymère $(SO^4Mn)^n$ du second.



+ 21
+ 20
+ 18
+ 16
+ 14
+ 12
+ 10
+ 8
+ 6
+ 4
+ 2
0
- 2
- 4
1
2
3
4
5
6
7 H²O
P'
+19.620
A
P+ 16.680
A'
+ 16.040
A''
+13.570
+13.740
Série A
+ 9.369
Série B
+ 7.635
6.670
+5.668
+ 5.570
+1.853
O
-0.040
-3.251

Cette polymérisation exothermique (irréversible), provoquée par le chauffage des produits incomplètement déshydratés, correspond à un dégagement de chaleur de $+ 6^{Cal},050$ par molécule simple.

Par suite, le sel anhydre non polymérisé doit avoir beaucoup plus d'affinité pour l'eau que son polymère; en fait les produits de cette série A à 0,6 et $0,5 H^2O$ absorbent déjà la vapeur d'eau atmosphérique aussi vite que le fait la neige phosphorique.

Il existe de même deux isomères du monohydrate, deux isomères du dihydrate, et peut-être de tous les hydrates possibles intermédiaires entre les sels anhydres et le tétrahydrate dans chaque série.

Pour les deux monohydrates, le passage de l'un à l'autre dégage $13,740 - 7,635 = 6,105$, soit précisément le même nombre que le passage de l'un des sels anhydres à l'autre.

Pour les deux dihydrates, la différence est plus faible :

$$9,369 - 5,668 = 3,701$$

seulement, et elle s'atténue pour devenir nulle au point O, qui correspond au tétrahydrate et est commun aux deux branches de courbe.

L'hypothèse la plus naturelle consiste à admettre que, lorsqu'on chauffe le tétrahydrate, ce sel subit, en perdant de l'eau, une polymérisation progressive qui atteint à peu près son terme au voisinage du monohydrate. Le chauffage ultérieur de 100° à 300° a pour effet seulement de déshydrater complètement.

4° Cette polymérisation peut se produire même à froid en présence de catalyseurs. Ainsi on peut préparer, en prenant certaines précautions, un monohydrate exempt de sel acide, par l'action de l'acide sulfurique sur la dissolution saturée du sel, mais même en veillant à ce que la température ne s'élève pas au-dessus de 30° pendant la préparation, le produit obtenu est condensé, car sa chaleur de dissolution m'a donné $+ 7^{Cal},679$, comme mon monohydrate de la série B, comme le monohydrate de Thomsen, et non pas $+ 13,740$ comme le monohydrate de la série A.

5° En l'absence de catalyseur, et en opérant par simple efflorescence, mes expériences montrent que la température de 45° est à peu près la limite au delà de laquelle la polymérisation devient inévitable. En effet, le produit à $0,5 H^2O$ obtenu à $+ 75°$ fournit un point H qui n'est déjà plus sur la droite : 1 à $0,6 H^2O$, mais à gauche. S'il était pratiquement possible de poursuivre ces expériences de déshydratation, extrêmement longues même à $+ 75°$, on obtiendrait sans doute, de $0,5 H^2O$ au sel anhydre, des courbes du genre de

HA, HA′, HA″, indiquant une polymérisation croissante avec la température.

En tous cas l'existence d'un produit non condensé voisin de l'hémihydrate est rendue bien probable par l'impossibilité de dépasser cette limite en opérant vers 45°. Si cet hémihydrate existe ([1]), caractérisé par le point P de la courbe ($+16^{\text{Cal}}$,680), il est probable que la courbe se relève encore une dernière fois suivant PP′ environ, fournissant pour la chaleur de dissolution du véritable sel anhydre non condensé un nombre voisin de $+21^{\text{Cal}}$, supérieur même à celui (19,620) que j'ai admis par extrapolation et qui est une valeur minima. Mais il devient impossible de préparer ces produits de la région PP′.

6° L'intérêt de cette étude est surtout de montrer que dans cette famille (et sans doute pour beaucoup d'autres hydrates salins) un même degré d'hydratation, tel que 3, 2 ou 1 H^2O, peut correspondre à deux produits différents, et qu'il en est de même des sels anhydres; on peut même préparer une infinité de produits différents de même composition provenant de mélanges des deux types isomères. Ce qui fait que la littérature chimique est encombrée de données contradictoires touchant les hydrates de sulfate de manganèse, de sulfate de cuivre et de beaucoup d'autres sels.

On voit aussi que le dihydrate de la série A, par exemple, peut se transformer en monohydrate de la série B, en *dégageant* de la chaleur, bien qu'il perde de l'eau, mais alors le phénomène sera irréversible. A plus forte raison, si l'on opère avec des mélanges d'isomères, on pourra trouver que les molécules d'eau fixées successivement dégagent des quantités de chaleur qui ne décroissent pas régulièrement, ce qui est paradoxal; les résultats de Thomsen, pour cette famille et pour d'autres, n'ont pas d'autre explication possible.

M. Ch. Lallemand fait hommage à l'Académie d'un extrait des *Comptes rendus de l'Association géodésique internationale* (Conférence de Hambourg, septembre 1912), qui contient : les *Rapports généraux sur les travaux du Nivellement général de la France de* 1909 *à* 1912 *inclus* et *sur les nivellements de précision exécutés dans les cinq parties du monde*, ainsi qu'une *Note sur la mesure de la précision des nivellements* et une *Note complémentaire sur l'élasticité du globe terrestre*.

([1]) Déjà M. H. Bolte en a admis l'existence (*Z. phys. Chem.*, t. LXXX, 1912, p. 338).

M. **Émile Yung** fait hommage à l'Académie d'une brochure intitulée : 1814-1914. *Aperçu historique sur l'activité des savants genevois au* XIXe *siècle*.

ÉLECTIONS.

L'Académie procède, par la voie du scrutin, à l'élection de deux membres de la *Commission de vérification des comptes* de l'Exercice 1913.

MM. **H. Deslandres** et **A. Dastre** réunissent la majorité des suffrages.

CORRESPONDANCE.

Mistress **Caroline-B. Dyson** adresse des remercîments au nom de M. **Dyson**, son mari, élu Correspondant pour la Section d'Astronomie, qui se trouve actuellement en voyage pour l'Australie.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° *A treatise on differential equations*, par A.-R. Forsyth, 4e édition.

2° Edmond Haraucourt. *Les âges. Daâh, le premier homme.* (Présenté par M. Ed. Perrier.)

3° Ed. Kayser. *Microbiologie agricole*, 3e édition. (Présenté par M. Guignard.)

4° *Les Poissons du bassin du Tchad*, par Jacques Pellegrin. (Présenté par M. Ed. Perrier.)

ASTRONOMIE. — *Observations de la nouvelle comète 1914 c (Neujmin), faites à l'Observatoire de Besançon, avec l'équatorial coudé.* Note de M. P. Chofardet, présentée par M. B. Baillaud.

Positions apparentes de la comète.

Dates. 1914.	Temps moyen de Besançon.	ΔR.	ΔP.	Nombre de compar.	Ascension droite apparente.	Log. fact. parallaxe.	Dist. polaire apparente.	Log. fact. parallaxe.	★
Juillet 4..	13h52m35s	+1m55s,14	+ 4′46″,3	12 : 9	17h59m57s,73	9,424	101°43′30″,5	$0,861_n$	a

Positions de l'étoile de comparaison pour 1914,0.

★.	Gr.	Ascension droite moyenne.	Réduction au jour.	Dist. polaire moyenne.	Réduction au jour.	Autorité.
a.........	8,9	17h57m59s,09	+3s,50	101°38′36″,9	+ 7″,3	A.G. Cambridge U. S., 6148

Remarques. — Le 4 juillet, la comète apparaît comme une petite nébuleuse ronde, large au plus de 15″, avec une faible condensation centrale. Cet astre, dont l'éclat global est estimé de 12,5 grandeur, est à la limite de visibilité dans l'équatorial coudé.

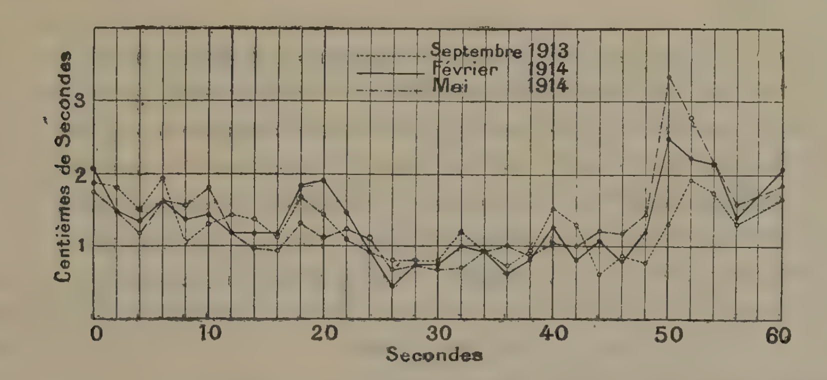
CHRONOMÉTRIE. — *Sur la définition de l'heure marquée par une horloge.* Note de M. G. Beauvais, présentée par M. Baillaud.

Une horloge se compose de deux parties principales : un balancier dont les oscillations définissent des temps égaux et un système de rouages qui compte le nombre des oscillations qu'effectue le balancier. Le rouage tourne ainsi d'une façon discontinue et l'on prend généralement comme repère dans le temps l'instant de ce mouvement, soit qu'on écoute le bruit de l'arrêt du rouage, soit que ce rouage ferme ou ouvre un contact électrique.

Pour que cette méthode opératoire soit tout à fait correcte, il est nécessaire que les différents intervalles de temps qui s'écoulent entre deux de ces repères successifs soient égaux comme le sont les durées des oscillations du balancier. Nous nous sommes proposé de vérifier jusqu'à quel point il en est bien ainsi, et nous avons pris comme exemple la pendule Riefler à pression constante et à contact électrique installée dans les catacombes de l'Observatoire de Paris.

L'instrument de mesure que nous avons employé est le chronographe photographique de M. Abraham qui se compose essentiellement d'un léger galvanomètre très sensible, dont le spot inscrit ses déplacements sur un papier photographique se déroulant d'une manière continue pendant qu'un diapason libre muni d'un miroir envoie sur le même papier des éclairs qui repèrent les instants des déplacements du spot.

Les résultats relatifs à cette pendule sont les suivants : une double seconde peut très facilement se trouver trop longue ou trop courte de $\frac{8}{1000}$ de seconde, et certaines (assez rares il est vrai) ont été trouvées trop longues de $\frac{2}{100}$. Ces inégalités provenant très vraisemblablement, en grande partie, de la taille des dents de la roue d'échappement, qui fait un tour par minute, étudions comment se succèdent les différentes secondes pendant ce temps, et traçons une courbe où nous porterons en abscisses les différentes secondes et en ordonnées le retard ou l'avance de la pendule par rapport à l'heure qu'elle aurait dû marquer si ses différentes « secondes » avaient été régulièrement espacées dans le temps. Nous obtenons ainsi les courbes suivantes :



On voit que ces avances ou ces retards sont de plus de $\frac{6}{1000}$ de seconde et que certaines pointes donnent des valeurs encore plus grandes.

Si l'on compare plusieurs courbes obtenues ainsi avec la même pendule, on voit qu'elles ne sont pas superposables ; cependant, elles ont en partie même allure ; il y a en plus des *accidents* qui empêchent les courbes de coïncider, accidents dont la valeur peut dépasser le demi-centième de seconde, c'est-à-dire qu'ils sont aussi importants que le phénomène périodique lui-même. D'ailleurs, ces accidents sont du même ordre de grandeur, que l'on considère des minutes consécutives ou des minutes séparées par

un intervalle de plusieurs mois, comme dans les courbes que nous donnons ici.

Un premier inconvénient de cette distribution non uniforme des secondes apparaît lorsqu'on veut savoir l'heure prise par rapport à la pendule, à laquelle a eu lieu un phénomène instantané (étincelle radiotélégraphique, par exemple). On ne peut le rapporter à aucune seconde particulière, mais à l'ensemble du plus grand nombre possible de secondes.

Un autre inconvénient apparaît quand on cherche à comparer une pendule à une autre pendule par la méthode des coïncidences ; on pourra commettre une erreur égale en valeur absolue à la somme du retard de l'une et de l'avance de l'autre, et dont le signe dépendra du moment où aura eu lieu la coïncidence : on peut ainsi faire une erreur de plus de $\frac{2}{100}$ de seconde.

Pour faire mieux, au lieu de repérer les secondes par le mouvement du rouage qui les compte, repérons-les au moyen du pendule lui-même qui les définit. Un procédé classique consiste à disposer un contact électrique que l'extrémité inférieure du pendule (point où la vitesse est la plus grande) est chargée de rompre au moment du passage par la verticale. M. Leroy, horloger de l'Observatoire, a eu l'obligeance de nous fabriquer un tel contact, dont les ruptures enregistrées au chronographe photographique Abraham se succèdent avec une régularité qui dépasse le $\frac{1}{1000}$ de seconde. On peut faire mieux encore en repérant la position du pendule à l'aide d'un système optique qui envoie sur un papier photographique qui se déroule un éclair bref (d'une durée inférieure à $\frac{1}{1000}$ de seconde) à chaque passage du pendule par la verticale. Un système de diapasons envoie lui aussi une série d'éclairs brefs sur le même papier. On peut ainsi déterminer l'instant du passage du pendule par la verticale avec une précision de $\frac{1}{10000}$ de seconde, et nous avons constaté ainsi que les différentes oscillations du pendule étaient égales entre elles à ce degré de précision.

Il résulte de cette étude qu'actuellement les garde-temps que nous avons étudiés ne permettent de lire l'heure qu'à $\frac{1}{100}$ de seconde *douteux*, mais il en résulte aussi que le mouvement du balancier est, au contraire, *très régulier* et peut commander des signaux électriques avec la précision du $\frac{1}{1000}$ de seconde. Il est donc permis d'espérer que les fabricants réaliseront bientôt des horloges astronomiques de précision dans lesquelles l'erreur accidentelle dans la lecture de l'heure restera inférieure au $\frac{1}{1000}$ de seconde.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur les séries de fonctions et les singularités des équations différentielles.* Note de M. **Georges-J. Rémoundos**, présentée par M. Émile Picard.

1. On sait que, parmi les formes singulières des équations différentielles du premier ordre, il y en a une qui présente un caractère très intéressant : je veux parler de la forme

$$(1) \qquad x^2\frac{dy}{dx} = \lambda y + f(x, y) \qquad (\lambda \neq 0),$$

où $f(x, y)$ désigne une fonction holomorphe des x et y dans le voisinage des $x = 0$ et $y = 0$ et s'annulant pour $x = 0$ et $y = 0$; nous supposons, bien entendu, que $f(x, y)$ ne contient pas de terme de la forme λy. L'équation (1) permet de déterminer une série unique de Maclaurin satisfaisant formellement à l'équation ([1]); mais, dans les exemples les plus simples, ce développement est en général divergent.

Si donc nous considérons λ comme paramètre variable, les coefficients de $f(x, y)$ étant donnés et fixes, et si nous désignons par (L) l'ensemble des valeurs de λ pour lesquelles l'équation (1) admette une intégrale holomorphe et nulle en $x = 0$, il y a lieu d'étudier cet ensemble (L).

Dans leurs mémorables *Recherches sur les propriétés des fonctions définies par des équations différentielles* (*Journal de l'École Polytechnique*, Cahier XXXVI, 1856), Briot et Bouquet ont examiné l'équation (1) dans le cas très particulier où $f(x, y)$ ne contient pas du tout la variable y et ils ont démontré que, dans ce cas, l'ensemble (L) coïncide avec l'ensemble des zéros d'une fonction entière.

Dans un travail antérieur ([2]), nous avons démontré que l'ensemble (L) ne contient aucune valeur réelle et positive dans le cas où tous les coefficients de $f(x, y)$ sont réels et négatifs. Tout récemment, j'ai voulu poursuivre ces recherches pour étudier l'ensemble (L) dans le cas le plus général; j'ai obtenu le théorème suivant :

([1]) Et répondant aux conditions initiales ($x = 0$, $y = 0$).

([2]) *Contribution à la théorie des singularités des équations différentielles du premier ordre* (*Bull. de la Soc. math. de France*, t. XXXVI, 1908).

THÉORÈME. — *Si nous posons*

$$f(x, y) = xA(x) + xA_1(x)y + A_2(x)y^2 + A_3(x)y^3 + \ldots + A_n(x)y^n \ldots,$$

l'ensemble (L) *est dénombrable dans trois cas très généraux, les suivants :*

α'. Lorsque les fonctions $\frac{1}{x^2}A_n(x)$ [où $n \geqq 2$] *sont aussi holomorphes dans le voisinage de* $x = 0$;

β'. Lorsque les fonctions $A(x)$ *et* $A_2(x)$ *s'annulent pour* $x = 0$;

γ'. Lorsque nous avons $A(0) = 0$ *et* $A'(0) = 0$.

2. Pour établir ce théorème, j'ai dû faire d'abord des recherches sur la convergence de quelques suites de fonctions multiformes qui m'ont conduit aux théorèmes suivants, intéressants en eux-mêmes :

THÉORÈME II. — *Envisageons la série*

$$(2) \qquad |P_1(z)|, \quad |\sqrt{P_2(z)}|, \quad |\sqrt[3]{P_3(z)}|, \quad \ldots, \quad |\sqrt[n]{P_n(z)}|, \quad \ldots,$$

où $P_n(z) = A_n(z - a_{n1})(z - a_{n2}) \ldots (z - a_{nn})$ *est un polynome du degré n.*

Si la quantité $|\sqrt[n]{A_n}|$ *ne tend pas vers zéro, lorsque l'indice n croît indéfiniment, les points du plan z, pour lesquels la série* (2) *converge vers zéro, ne sauraient jamais former un ensemble ayant la puissance du continu ; c'est-à-dire : ces points ou bien sont en nombre fini, ou bien forment un ensemble infini* (E) *dénombrable. De plus, il est impossible que la série* (2) *converge uniformément vers zéro en une infinité de points du plan z.*

THÉORÈME III. — *Envisageons la série*

$$(3) \qquad |f_1(z)|, \quad |\sqrt{f_2(z)}|, \quad |\sqrt[3]{f_3(z)}|, \quad \ldots, \quad |\sqrt[n]{f_n(z)}|, \quad \ldots,$$

où $f_n(z) = \varphi_n(z)P_n(z)$ *est le produit d'un polynome* $P_n(z)$ *de degré n par une fonction* $\varphi_n(z)$ *absolument quelconque.*

S'il existe un nombre ε, *tel que l'inégalité*

$$(4) \qquad |\sqrt[n]{\varphi_n(z)}| > \varepsilon$$

soit satisfaite pour une infinité de valeurs de n et pour une infinité (E) *de points du plan z, il est impossible que la série* (3) *converge uniformément vers zéro pour tous les points de l'ensemble* (E). *De plus, il est impossible que la série* (3) *converge vers zéro pour les points d'un ensemble* (C) *continu dans le cas où il existe un nombre positif* ε, *tel que l'inégalité* (4) *soit satisfaite pour tous les points de l'ensemble* (C) *et pour une infinité de valeurs de n.*

L'application du théorème II m'a permis d'établir le théorème I sur les intégrales de l'équation différentielle (1), qui sont holomorphes et s'annulent en $x=0$.

PHYSIQUE MATHÉMATIQUE. — *Sur le champ électromagnétique de Maxwell-Lorentz et le champ de gravitation d'Einstein.* Note de MM. **Th. De Donder** et **O. De Ketelaere**, présentée par M. P. Appell.

1. *Résumé.* — Si l'on considère, dans le vide, le champ électromagnétique de Maxwell-Lorentz [1], et si l'on y associe le champ de gravitation d'Einstein [2], on sait, d'après Bateman [3], que les équations de Maxwell-Lorentz, convenablement généralisées, sont *invariantes* par rapport à *tous* les changements des variables x_1, x_2, x_3 et x_4 (coordonnées et temps). Dans cette Note, nous généralisons la notion des forces mécaniques appliquées à l'électricité, celle du travail effectué par le champ électromagnétique; nous généralisons aussi les théorèmes des quantités de mouvement et de la conservation de l'énergie. Grâce aux invariants intégraux de H. Poincaré, nous avons obtenu ces généralisations sous une forme invariante par rapport à tous les changements des variables x_1, x_2, x_3 et x_4.

2. *Notations.* — Soit la forme intégrale [4] 2-uple

$$I \equiv \underset{ij}{\mathrm{S}} M_{ij}\, \delta x_i\, \delta x_j \qquad (i, j = 1, 2, 3, 4),$$

dans laquelle les six fonctions M_{ij} de x_1, x_2, x_3, x_4 (coordonnées et temps) représentent la force électrique et la force magnétique du champ considéré [5].

(1) H.-A. Lorentz, *The theory of electrons.* Leipzig, 1909, p. 12.

(2) A. Einstein et M. Grossmann, *Zeitschrift f. Mathematik u. Physik*, Band 62, 1913, Heft 3 (voir p. 229).

(3) Bateman, *London Math. Soc. Proc.*, 8e série, 1910 (voir p. 227 et 250).

(4) Th. De Donder, *Introduction à la théorie des invariants intégraux* [*Bull. de l'Acad. roy. de Belgique* (classe des Sciences), n° 12, 1913, p. 1043-1073]. Dans cet exposé élémentaire et purement analytique, le lecteur trouvera la définition de la différentiation et de la multiplication symboliques.

(5) Dans les notations de M. Lorentz, on aura :

$$M_{12} = d_z, \qquad M_{13} = -d_y, \qquad M_{14} = -ch_x,$$
$$M_{23} = d_x, \qquad M_{24} = -ch_y, \qquad M_{34} = -ch_z.$$

Soit la forme quadratique

$$A \equiv \sum_i \sum_j g_{ij}\, \delta x_i\, \delta x_j \qquad (i, j = 1, 2, 3, 4),$$

dans laquelle les dix fonctions g_{ij} de x_1, x_2, x_3, x_4 sont les *potentiels* du champ de gravitation d'Einstein ([1]). Nous désignerons par g la valeur absolue du discriminant de cette forme A.

Soit la forme intégrale 2-uple

$$I^{\star} \equiv \mathop{S}_{ij} M^{\star}_{ij}\, \delta x_i\, \delta x_j \qquad (i, j = 1, 2, 3, 4)$$

qui est la *dualistique* ([2]) de I par rapport à A, c'est-à-dire qu'on aura ([3])

$$g^{\frac{1}{2}} M^{\star km} \equiv (-1)^{k+m} \mathop{S}_{\alpha\beta} \text{mineur algébrique de} \begin{vmatrix} g_{\alpha k} & g_{\beta k} \\ g_{\alpha m} & g_{\beta m} \end{vmatrix} M_{ij}$$
$$(\alpha, \beta = 1, 2, 3, 4),$$

où $M^{\star km} \equiv M^{\star}_{ij}$, les indices i, j étant ceux qui restent quand, dans 1, 2, 3, 4, on supprime k et m.

Enfin, soit la forme intégrale 3-uple,

$$II \equiv \rho\, \delta x_1\, \delta x_2\, \delta x_3 - \rho v_{x_1}\, \delta x_2\, \delta x_3\, \delta x_4 - \rho v_{x_2}\, \delta x_3\, \delta x_1\, \delta x_4 - \rho v_{x_3}\, \delta x_1\, \delta x_2\, \delta x_4,$$

où ρ représente la densité de l'électricité et où v_{x_1}, v_{x_2}, v_{x_3} sont les composantes de la vitesse de l'électricité.

3. *Équations généralisées du champ électromagnétique.* — Rappelons que ces équations s'obtiennent en écrivant que

$$DI = II,$$
$$DI^{\star} = 0,$$

où D représente une différentiation symbolique.

---

(1) Dans le champ de gravitation uniforme, on aura

$$A \equiv -\overline{\delta x}_1^2 - \overline{\delta x}_2^2 - \overline{\delta x}_3^2 + c^2\, \overline{\delta x}_4^2,$$

où c représente la vitesse de la lumière dans le vide.

(2) Th. De Donder, *Bull. de l'Acad. roy. de Belgique* (classe des Sciences), n° 6, 1906.

(3) Dans le champ de gravitation uniforme, on aura

$$M^{\star}_{12} = h_z, \qquad M^{\star}_{13} = -h_y, \qquad M^{\star}_{14} = c d_x,$$
$$M^{\star}_{23} = h_x, \qquad M^{\star}_{24} = c d_y; \qquad M^{\star}_{34} = c d_z.$$

4. *Forces mécaniques et travail généralisés.* — Prenons la différentielle symbolique de I; d'où

$$\mathrm{DI} \equiv \mathop{\mathrm{S}}_{i} \mathrm{M}^{i}\, \delta x_1 \ldots \delta x_{i-1}\, \delta x_{i+1} \ldots \delta x_4 \qquad (i=1, 2, 3, 4).$$

Prenons la dualistique de DI; d'où

$$(\mathrm{DI})^{\star} \equiv \mathop{\mathrm{S}}_{i} \mathrm{M}_{i}^{\star}\, \delta x_i \qquad (i=1, 2, 3, 4),$$

en posant

$$g^{\frac{1}{2}} \mathrm{M}_{i}^{\star} \equiv \sum_{k} (-1)^{k} g_{ik} \mathrm{M}^{k} \qquad (k=1, 2, 3, 4).$$

Effectuons le produit symbolique

$$[(\mathrm{DI})^{\star}\mathrm{I}],$$

et égalons-le à

$$g^{\frac{1}{2}} (\mathrm{F}_1\, \delta x_2\, \delta x_3\, \delta x_4 + \mathrm{F}_2\, \delta x_3\, \delta x_1\, \delta x_4 + \mathrm{F}_3\, \delta x_1\, \delta x_2\, \delta x_4 - \mathrm{F}_4\, \delta x_1\, \delta x_2\, \delta x_3);$$

alors F_1, F_2, F_3 sont les composantes de la force mécanique généralisée et F_4 sera le travail généralisé.

5. *Généralisation des théorèmes des quantités de mouvement et de la conservation de l'énergie.* — Généralisons d'abord l'identité de M. Sommerfeld [1]. Pour cela, formons la forme intégrale 3-uple

$$[(\mathrm{DI})^{\star}\mathrm{I}] + [(\mathrm{DI}^{\star})^{\star}\mathrm{I}^{\star}],$$

et écrivons-la

$$\mathop{\mathrm{S}}_{i} \mathrm{P}^{i}\, \delta x_1 \ldots \delta x_{i-1}\, \delta x_{i+1} \ldots \delta x_4 \qquad (i=1, 2, 3, 4).$$

Nous trouvons que

$$g^{\frac{5}{2}} \sum_{k} g_{ik} \mathrm{P}^{i} = (-1)^{i} \left(\frac{\partial \mathrm{T}_{i_1}}{\partial x_1} + \frac{\partial \mathrm{T}_{i_2}}{\partial x_2} + \frac{\partial \mathrm{T}_{i_3}}{\partial x_3} + \frac{\partial \mathrm{T}_{i_4}}{\partial x_4} \right) \qquad (i, k=1, 2, 3, 4),$$

où, par exemple, on a posé :

$$\mathrm{T}_{11} \equiv \frac{g}{2} [(\mathrm{M}_{12}\, \xi_{12} + \mathrm{M}_{13}\, \xi_{13} + \mathrm{M}_{14}\, \xi_{14})^2 + (\mathrm{M}_{12}^{\star}\, \xi_{12} + \mathrm{M}_{13}^{\star}\, \xi_{13} + \mathrm{M}_{14}^{+}\, \xi_{14})^2]$$

$$\mathrm{T}_{12} \equiv -g [(\mathrm{M}_{12}\, \xi_{13} + \mathrm{M}_{13}\, \xi_{14} + \mathrm{M}_{14}\, \xi_{12})(\mathrm{M}_{21}\, \xi_{23} + \mathrm{M}_{23}\, \xi_{24} + \mathrm{M}_{24}\, \xi_{21}) + (\mathrm{M}_{12}^{\star}\, \xi_{13} + \mathrm{M}_{13}^{\star}\, \xi_{14} + \mathrm{M}_{14}^{\star}\, \xi_{12})(\mathrm{M}_{21}^{\star}\, \xi_{23} + \mathrm{M}_{23}^{\star}\, \xi_{24} + \mathrm{M}_{24}^{\star}\, \xi_{21})],$$

---

[1] Voir le bel exposé de M. Laue (*Das Relativitätsprinzip;* Braunschweig, 1913, p. 86).

dans ces produits effectués, on remplacera $g\xi_{ij}\xi_{km}$ par mineur algébrique de $\begin{vmatrix} g_{ik} & g_{jk} \\ g_{im} & g_{jm} \end{vmatrix}$.

Cette identité généralisée fournit le théorème des quantités de mouvement quand on fait $k = 1, 2, 3$; en prenant $k = 4$, on trouve le théorème de la conservation de l'énergie ou le théorème de Poynting.

PHYSIQUE MATHÉMATIQUE. — *Le principe de relativité et l'énergie intra-atomique.* Note de M. **Gustave Le Bon**, présentée par M. H. Deslandres.

Dans une série de recherches, M. Einstein a, mathématiquement, déduit du principe de relativité des conclusions fort voisines de celles auxquelles je suis arrivé jadis et que j'ai formulées de 1900 à 1907 dans une série de Mémoires.

Je ne puis revenir ici sur mes expériences dont quelques-unes montrent la désagrégation de la matière sous l'influence de causes aussi faibles qu'une élévation de température inférieure à 100°. Je me bornerai à rappeler que sir William Ramsay a consacré un important Mémoire à la vérification d'un grand nombre de mes expériences.

Les recherches théoriques d'Einstein étant complètement indépendantes des miennes, il est intéressant de montrer la similitude des conclusions auxquelles nous sommes arrivés par des voies entièrement différentes.

Voici d'abord quelques-unes des conclusions d'Einstein. Je les emprunte à un fascicule tout récemment paru du *Traité de Physique* de Chwolson.

La masse de la matière pondérable peut se transformer en énergie et inversement.

Lorsqu'un corps acquiert ou cède de l'énergie, sa masse change.

L'énergie et la masse sont équivalentes. Toute masse en repos représente une provision colossale d'énergie.

Voici maintenant quelques-unes des conclusions que j'avais formulées dans mon Livre *L'Évolution de la matière* (24e édition) :

« La matière supposée jadis indestructible s'évanouit lentement par la dissociation continuelle des atomes qui la composent.

» La matière est un colossal réservoir d'énergie, d'énergie intra-atomique, qu'elle peut dépenser sans rien emprunter au dehors.

» La force et la matière sont deux formes diverses d'une même chose. La

matière représente une forme relativement stable de l'énergie intra-atomique. La chaleur, la lumière, l'électricité, etc., représentent des formes instables de la même énergie.

» La lumière, l'électricité et la plupart des forces connues résultant de la dématérialisation de la matière, il s'ensuit qu'un corps qui rayonne perd, par le fait seul de ce rayonnement, une partie de sa masse ([1]). »

Ce n'est peut-être pas sans raison qu'exposant les conceptions d'Einstein, si voisines des miennes, Chwolson fait remarquer qu'elles « bouleversent de fond en comble les idées premières sur lesquelles reposait jusqu'ici la Physique ».

PHYSIQUE MATHÉMATIQUE. — *Conductibilité calorifique et viscosité des liquides monoatomiques.* Note de M. **Léon Brillouin**, présentée par M. E. Bouty.

1. On se représente l'agitation thermique d'un liquide sous l'aspect suivant : le milieu est traversé en tous sens par des ondes élastiques (sonores) complètement diffusées. Le rayonnement de fréquence $\nu(d\nu)$, dont la direction est contenue dans un angle solide $d\Omega$, a une densité égale à

$$\Delta\,\Phi(\nu)\,d\nu\,d\Omega = \frac{\Delta}{U^3}\,\frac{h\nu^3}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}\,d\nu\,d\Omega; \tag{1}$$

h et k sont les constantes de la loi de Planck;

U la vitesse du son dans le milieu;

Δ un coefficient de dispersion qui dépend de la structure du milieu, fonction de ν et T, égal à 1 pour les faibles fréquences, et nul pour des fréquences supérieures à la fréquence limite ν_l du milieu ([2]). Une hypothèse simple (Debije) consiste à poser $\Delta = 1$ pour $0 < \nu < \nu_l$ et $\Delta = 0$ pour $\nu > \nu_l$.

([1]) Mes premières conclusions sur la dissociation des atomes ont paru dans la *Revue scientifique* d'avril 1900. Mes diverses expériences et les conclusions que j'en ai tirées ont été développées dans une série de Mémoires publiés dans la même Revue et dont voici les principaux : *La variabilité des espèces chimiques* (1900). *L'Énergie intra-atomique* (1903). *La dématérialisation de la matière* (1904). *La matérialisation de l'énergie* (1904). *Le monde intermédiaire entre la matière et l'éther* (1904). *La dissociation universelle de la matière* (1906). *La vieillesse des atomes et l'évolution cosmique* (1906). *Les actions antagonistes des diverses parties du spectre* (1907).

([2]) Cf. Marcel Brillouin, *Ann. de Phys.*, 9e série, 1914, p. 13 et 434. — P. Debije, *Ann. der Phys.*, t. XXXIX, 1912, p. 789.

2. Ces ondes élastiques ont certainement un coefficient d'absorption $\alpha(\nu, T)$. L'équilibre du corps isotherme au repos exige que chaque élément de volume dv émette en une seconde dans un angle solide $d\Omega$ autant d'énergie $E\,dv$ de fréquence ν qu'il en absorbe. On trouve donc

$$E = \alpha(\nu, T)\, U \Delta \Phi(\nu)\, d\nu\, d\Omega. \tag{2}$$

J'admettrai que cette expression reste exacte en première approximation, pour des états peu différents de l'état isotherme au repos.

Les causes principales d'absorption des ondes élastiques sont : la viscosité de compression, et la diffusion par suite des fluctuations de densité et de vitesse dues à l'agitation thermique du milieu. Ces deux causes deviennent très faibles à très basse température.

3. Il est facile, dans ces hypothèses, en généralisant un raisonnement déjà indiqué par Debije [1], d'obtenir, pour la conductibilité calorifique du liquide, l'expression

$$K = \frac{4\pi U}{3} \int_0^\infty \frac{1}{\alpha} \frac{\partial \Delta \Phi(\nu)}{\partial T} d\nu.$$

La conductibilité calorifique devient très grande à très basse température.

4. Pour trouver la viscosité du liquide, il faut tenir compte de quelques effets supplémentaires :

Généralisant des résultats de Lord Rayleigh [2], j'admets que, lorsqu'un élément de volume absorbe (ou émet) du rayonnement sonore dans une certaine direction, il subit une force dirigée dans le sens (ou en sens inverse) de la direction du rayon sonore absorbé (ou émis), et dont l'expression est

$$f = \frac{IC}{U};$$

I = énergie absorbée (ou émise) en 1 seconde, U = vitesse du son, C = coefficient

$$C = \frac{1}{2} + \frac{5}{4} \frac{\dfrac{\partial^2 p}{\partial \rho^2}}{\dfrac{\partial p}{\partial \rho}}$$

(p = pression, ρ = densité).

---

(1) P. Debije, *Göttinger Vorträge über kinetische Theorie*. B.-G. Teubner, Leipzig, 1914.

(2) Lord Rayleigh, *Sc. Papers*, t. VI, p. 41, 264.

Lorsque les diverses parties du liquide sont en mouvement relatif, la propagation des ondes sonores est altérée. Un rayon sonore qui pénètre dans une couche de liquide animée d'une vitesse $V' - V$ faisant un angle ψ avec la direction du rayon sonore, subit une variation de fréquence et d'intensité

$$\frac{\nu' - \nu}{\nu} = \frac{I' - I}{I} = - \frac{(V' - V)\cos\psi}{U};$$

le rayon est, en outre, dévié, dans le plan passant par le rayon et par la vitesse, d'un angle $\alpha' - \alpha$

$$\alpha' - \alpha = \frac{\sin\psi}{U}(V' - V).$$

Si nous considérons un cône de rayons, l'inégale courbure des divers rayons produit une variation progressive de l'angle solide $d\Omega$.

De ces diverses causes résulte un transport de quantité de mouvement à travers une surface. Ce phénomène, tout à fait équivalent au transport par les molécules de la théorie cinétique des gaz, s'en distingue pourtant beaucoup. Car ici, le rayonnement seul traverse la surface, et suffit à produire la viscosité.

Supposons le liquide animé de vitesses u parallèles à Ox et fonction de z ($u = bz$). On pourra calculer le rayonnement envoyé par toutes les couches de liquide situées au-dessus du plan xy vers une surface dS située dans ce plan, calculer aussi le rayonnement émis à travers dS par les couches inférieures. Cherchons la force exercée, par suite de ces échanges de rayonnement, sur les couches inférieures du liquide, à travers la surface dS. Pour calculer cette force, supposons que nous enlevions tout le liquide inférieur, et que nous le remplacions par une surface absorbant entièrement le rayonnement qui vient des couches supérieures, et émettant suivant la même loi que les couches inférieures. La force exercée sur dS, c'est la force de viscosité, elle est dirigée suivant Ox, et proportionnelle à b. Son calcul donne pour le *coefficient de viscosité de déformation* η du liquide l'expression

$$\eta = \frac{4\pi C}{15 U}\int_0^\infty \Delta\Phi(\nu)\left(\frac{1}{\alpha} + \frac{\nu}{\alpha^2}\frac{\partial\alpha}{\partial\nu}\right)d\nu.$$

On peut aussi calculer la *viscosité de compression* du liquide, en traitant le cas où les vitesses sont parallèles à Oz et fonction linéaire de

Oz ($w = bz$), et l'on trouve

$$n_c = \frac{2\pi C}{15 U}\int_0^\infty \Delta\,\Phi(\nu)\left(\frac{1}{\alpha} + 6\frac{\nu}{\alpha^2}\frac{\partial\alpha}{\partial\nu}\right)d\nu.$$

On sait que pour les gaz, les deux viscosités sont égales.

Ces formules rattachent directement la viscosité des liquides à l'agitation de rayonnement thermique Φ *et au coefficient d'absorption* α *qui résulte lui-même des fluctuations dues à cette même agitation.*

SPECTROSCOPIE. — *Sur un nouveau procédé d'étude du spectre de l'étincelle électrique.* Note de M. **C. de Watteville**, présentée par M. Lippmann.

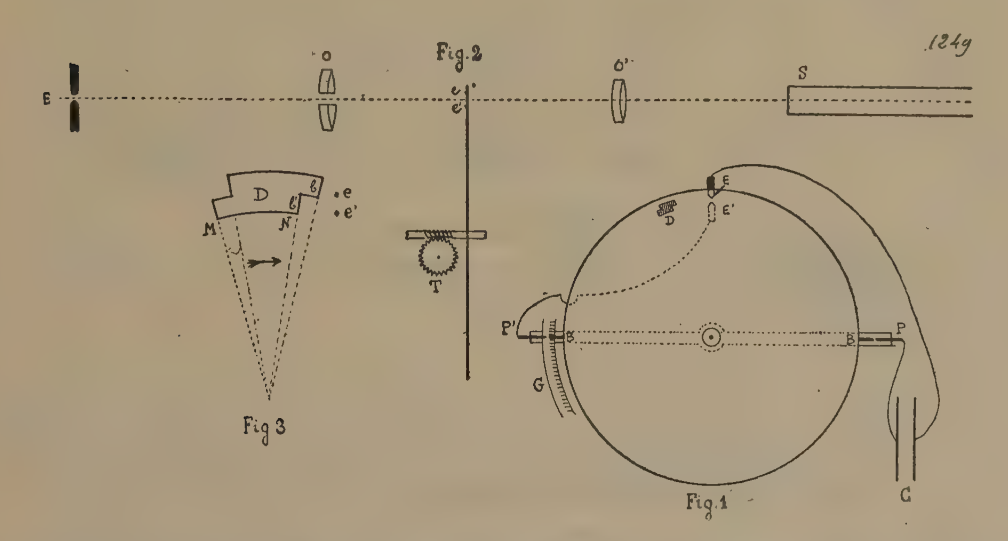
On sait, en particulier depuis les beaux travaux de M. Hemsalech, que lorsqu'une étincelle électrique éclate entre deux conducteurs, le trait de feu, phénomène initial, est suivi d'un dégagement de vapeur métallique qui constitue l'auréole, et qui reste lumineuse pendant un temps appréciable, puisque son refroidissement ne peut être instantané. Je me suis proposé d'examiner l'auréole, abstraction faite du trait de feu, et d'en observer le spectre plus ou moins longtemps après le passage de l'étincelle. Le dispositif que j'ai adopté permet de se placer dans des conditions où la vapeur métallique est, en outre, soustraite à l'action du courant qui lui a donné naissance : on se trouve, par suite, en face d'un simple refroidissement progressif de cette vapeur. L'étude des spectres successivement émis par l'auréole présente un certain intérêt, puisqu'elle permettra d'essayer de les comparer à ceux qui sont fournis par les diverses flammes, et à ceux qu'a obtenus M. King dans son four, où il a cherché à faire prédominer des actions purement thermiques. Il sera possible de comparer aussi les spectres donnés par l'auréole à ceux des divers corps célestes dont le refroidissement progressif joue un rôle important pour expliquer la variété de leur émission lumineuse.

L'appareil dont je me suis servi dérive de celui que j'ai décrit antérieurement pour l'étude de la phosphorescence [1]; il a été modifié de la façon suivante :

---

[1] *Comptes rendus*, 14 mai 1906.

Un disque mobile d'aluminium A (*fig.* 1) porte, à sa périphérie, deux pointes métalliques B qui peuvent passer à une très petite distance des deux autres pointes P et P′ portées par les extrémités d'une tige isolante. D'un condensateur de grande capacité (alimenté par un transformateur du modèle de M. Hemsalech, et construit comme le présent appareil par MM. Pellin), l'une des armatures est reliée à la pointe P, tandis que l'autre est en communication avec l'une des électrodes E entre lesquelles éclate l'étincelle étudiée. La seconde de ces électrodes est réunie à P′. Lorsqu'au cours de la rotation du disque les pointes se trouvent en regard, deux petites étincelles peuvent éclater entre elles, et ferment ainsi le circuit de décharge du condensateur, ce qui détermine, derrière le disque, le passage de l'étincelle principale. Une ouverture D laisse apercevoir, aussitôt après le commencement



du phénomène, la lumière qui continue à être émise entre les électrodes. Le moment auquel s'effectue l'observation est déterminé par le déplacement angulaire que peuvent subir, autour du centre de l'appareil, les deux points fixes. Quant à la durée de l'observation, elle dépend de la longueur qu'on donne à l'ouverture D pratiquée dans le disque. Il est, de plus, possible d'enregistrer sur la même plaque deux spectres correspondant chacun à des périodes différentes d'observation.

Si, en effet, devant l'étincelle E (*fig.* 2), on place les deux moitiés, séparées l'une de l'autre, d'une lentille achromatique O, coupée selon un de ses diamètres, on obtient, sur un plan du disque A, deux petites images *e* et *e′* de l'étincelle, identiques entre elles à tous les points de vue. Un second objectif O′ permet de projeter, à la fois, sur la fente du spectroscope, ces deux images, et celle des bords de l'ouverture D qui a la forme indiquée par la figure 3. Elle est limitée par des rayons et des arcs ayant pour centre celui du disque. Si les choses sont disposées de telle sorte que les images *e* et *e′* se fassent respectivement au niveau du centre des bords *b* et *b′*, le mouvement ayant lieu dans le sens de la flèche, l'image *e* est constamment vue un même temps très court avant *e′*, et dont dépend seule la différence que présentent les

deux spectres enregistrés sur la même plaque : c'est celui que met le disque pour décrire l'arc MN.

La mesure du temps se fait en comptant les tours faits par le disque en une minute, au moyen d'une roue T tangente à l'axe du disque, démultipliée dans le rapport de 1 à 100 par rapport à cet axe, et en mesurant l'angle dont doit tourner le disque entre l'éclatement de l'étincelle et son observation : il est donné par une simple lecture sur une échelle graduée G, ayant pour centre celui de l'appareil, et au voisinage de laquelle viennent passer les pointes.

La vitesse du disque, malgré son diamètre de 43^{cm}, atteint sans inconvénient 4000 tours à la minute, ce qui permet d'observer l'étincelle $\frac{1}{8000}$ de seconde après qu'elle a jailli, car, dans ces conditions, la petite image de l'étincelle se forme, sur le disque, à 1^{cm} environ du bord de l'ouverture, distance suffisante pour que le phénomène initial soit complètement masqué.

On remarquera l'analogie de ce mode d'enregistrement des variations spectrales d'une même étincelle, avec la méthode qui m'a permis de décrire, le premier, les changements qu'on observe dans le spectre d'un arc alternatif (1).

PHYSIQUE. — *Le microradiographe.*
Note de M. G. **Brañas**, présentée par M. Appell.

Cet appareil constitue un nouveau système de réception et d'enregistrement des signaux radiotélégraphiques par un appareil Morse.

On peut y considérer deux parties séparées : l'*amplificateur* et les *relais*. L'amplificateur comprend un contact à résistance variable, un transformateur à circuit magnétique ouvert et un potentiomètre.

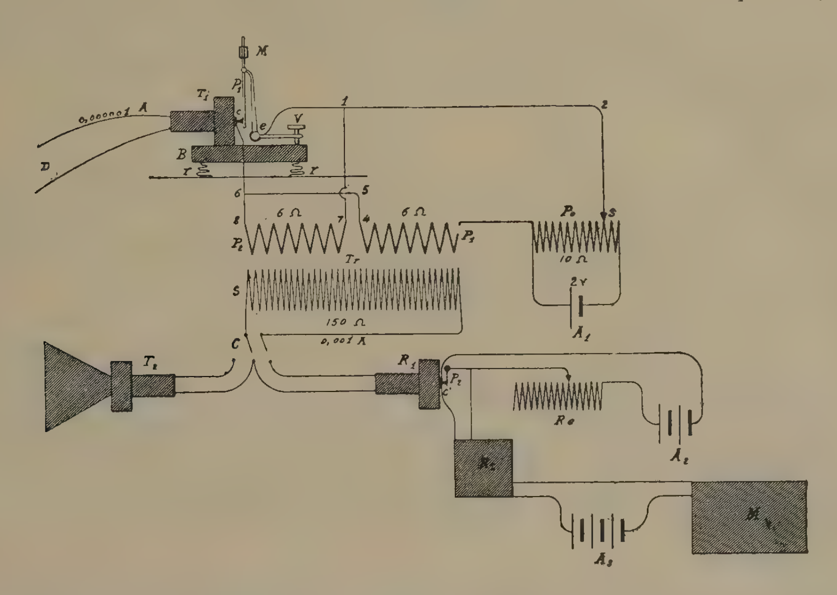
Le contact de résistance variable *c* est établi entre deux pièces en platine; l'une d'elles est attachée à la plaque vibrante du téléphone T_1 et l'autre fait corps avec le pendule P_1. La période de celui-ci et la pression du contact sont réglées par la masse M, qui peut être déplacée, et par la vis V, respectivement.

Cet appareil est monté sur un bloc B, soutenu par les ressorts *r*, pour l'isoler des vibrations de son support et, en outre, il peut être enfermé dans une caisse pour le soustraire à l'action des ondes sonores.

---

(1) Voir *Comptes rendus*, 22 février 1904.

L'enroulement primaire du transformateur est divisé en deux parties égales P_1 et P_2. La partie P_2 est montée en dérivation sur le contact *c*, de sorte que le courant part du potentiomètre P_0, se rend à travers la moitié du primaire P_1 au point 6, où il se



bifurque, pour aller, en passant en partie par l'enroulement P_2 et en partie par le contact *c*, au point 1 et de là au potentiomètre. Le sens du courant change donc d'une moitié du primaire à l'autre. Le commutateur C permet d'envoyer le courant de l'enroulement secondaire, soit au téléphone haut parleur T_2, soit au relais R_1.

Ce dernier est constitué par un contact *c'*, analogue en tout au contact *c*, qui est monté en dérivation avec un relais ordinaire R_2, lequel se trouve nécessairement en court circuit pendant que le contact *c'* n'est pas coupé. Dès que ce contact est interrompu, le relais R_2 fonctionne et fait marcher le Morse M.

On pourrait aussi, en disposant d'un Morse suffisamment sensible, lui appliquer directement le relais 1, ce qui simplifierait considérablement le système.

Fonctionnement. — Les courants très faibles (de l'ordre de 1 microampère), qui arrivent du détecteur par les conducteurs D, font vibrer la plaque du téléphone T_1 et provoquent des variations dans la pression des deux pièces de platine C. Ce contact métallique est beaucoup plus sensible que les contacts en charbon généralement employés, et les moindres variations de pression produisent des altérations considérables dans l'intensité des courants qui circulent dans les primaires P_1 et P_2. L'intensité diminue dans l'un des primaires en même temps qu'elle augmente dans l'autre; mais comme en même temps le sens de la circulation du courant varie d'un de ces enroulements à l'autre, leurs effets d'induction sur le secondaire S sont de même signe et s'accumulent.

Lorsque les vibrations de la plaque sont assez énergiques pour rompre le contact en c, le circuit est coupé brusquement en ce point, mais la décharge disruptive d'extra-courant, qui pourrait être nuisible, ne se produit pas, parce que l'enroulement P_2 fait l'office d'un shunt. Ceci suffit, je pense, pour expliquer le bon rendement du système et aussi la constance et la régularité de son fonctionnement.

Résultats. — Les essais ont été vérifiés d'abord au Laboratoire d'Automatique (Madrid) en utilisant une station de réception avec une antenne de 30^m de hauteur qui m'a permis d'étudier et de mettre au point le système, et ensuite dans la Station militaire de Carabanchel (près de Madrid) qui possède une antenne de 100^m de haut.

Dans ces deux stations j'ai pu, depuis le mois d'avril dernier, enregistrer des radiogrammes de la Tour Eiffel, de Poldhu, de Nordeich et même quelques signaux de Cliden. La réception était naturellement plus facile dans la station de Carabanchel où j'ai réussi à inscrire des séries de dépêches des stations précisées, sans aucune interruption.

PHYSIQUE. — *Sur la persistance des courants électriques sans force électromotrice dans les superconducteurs.* Note [1] de M. **H. Kamerlingh Onnes**, présentée par M. d'Arsonval.

Le temps de persistance d'un courant une fois établi dans un circuit et abandonné à lui-même sans force électromotrice est extrêmement court pour les cas ordinaires; pour les circuits superconducteurs il peut devenir si grand que le courant devient pratiquement permanent. C'est ce qui résulte d'un calcul basé sur des données auxquelles a conduit l'étude des superconducteurs. Je viens de confirmer ce résultat par quelques expériences qui, de leur côté, peuvent conduire aux données dont nous venons de parler par une voie indépendante. Rappelons ce qui a été trouvé quant aux propriétés des superconducteurs.

En étudiant la résistance des métaux aux températures qu'on peut obtenir avec l'hélium liquide, j'étais arrivé à prévoir que celle du mercure serait encore facile à mesurer à $4°,25$ K, mais diminuerait ensuite de manière à devenir négligeable à $2°$ K. L'expérience avait vérifié cette prévision quant aux températures extrêmes, mais en même temps fait connaître le fait inattendu que la résistance disparaît d'une manière brusque. Le mercure

---

[1] Présentée à la séance du 29 juin 1914.

à 4°,19 K, *température de chute*, passe d'une manière discontinue dans un nouvel état caractérisé par une extrême mobilité de l'électricité. Il y a tout lieu d'appeler cet état, dans lequel on peut maintenir des courants dans un conducteur sans force électromotrice appréciable, *l'état superconducteur*. Dans un fil mince de mercure long d'un mètre à 1°,7 K, j'ai pu faire passer un courant d'une densité de près de 1000 amp : mm² sans qu'on aperçût une différence de potentiel aux deux extrémités (limite de précision $0,03.10^{-6}$ volt) et sans que par conséquent il s'y développât trace de chaleur.

En divisant la différence de potentiel limite par le courant on arrive à la limite supérieure de ce que j'appelle provisoirement la *résistance microrésiduelle* du superconducteur.

Pour le fil dont je viens de parler, elle est de l'ordre du *milliardième* de sa résistance à la température ordinaire. L'état de superconductivité d'un conducteur n'est pas seulement limité par la température, la densité du courant intervient aussi. Pour chaque température, il y a une *densité de seuil* (différente probablement pour les différents conducteurs), au-dessous de laquelle il n'y a aucune différence de potentiel appréciable. Au-dessus de cette densité, comme il résulte d'une analyse pénible, il se développe quelque part une résistance de la même nature que celle qui naît aussitôt qu'on dépasse la température de chute et que je nomme *résistance ordinaire*.

Cette résistance ordinaire, extrêmement faible d'abord, donne lieu à la première apparition de différences de potentiel. L'augmentation de température par la chaleur Joule qui s'y dégage envahit bientôt tout le conducteur de sorte que les différences de potentiel aux deux bouts, aussitôt qu'elles ont fait leur apparition, croissent extrêmement vite avec l'augmentation ultérieure du courant.

La densité de seuil est très petite à des températures peu au-dessous de la température de chute, mais elle devient très considérable lorsqu'on travaille à des températures notablement inférieures, de sorte qu'on peut charger à ces températures-ci un circuit d'un courant assez fort sans qu'il perde son caractère de superconductivité. Ces circuits se rapprochent des circuits sans résistance que Weber a introduits dans l'explication du diamagnétisme. Avec eux, on peut explorer le vaste champ d'expériences auxquelles on est conduit, en posant dans les équations de l'Électrodynamique la résistance infiniment petite, ou bien en admettant que le libre parcours des électrons est de l'ordre de 1^m. Mais avec le mercure, la réalisation des appareils pour ces expériences est difficile. Il est donc de grande importance que l'étain et le plomb aussi passent, comme cela fut trouvé plus tard, dans

l'état superconducteur. La température de chute de l'étain est 3°,8K, celle du plomb probablement 6°K.

Pour étudier l'application des superconducteurs à la réalisation de champs intenses, problème dont la grande difficulté réside dans le dégagement de la chaleur Joule dans un espace très restreint, j'ai construit une bobine de 1000 tours de fil de plomb de $\frac{1}{10}$ de millimètre carré de section enroulés dans une épaisseur de 1^{cm} sur une longueur de 1^{cm}. Un courant de près de 0,8 ampère a passé dans cette bobine sans avoir eu besoin de force électromotrice pour être maintenu. Il n'y avait donc aucun développement mesurable de chaleur Joule. J'en avais d'abord conclu provisoirement à la possibilité de construire un électro-aimant sans fer, d'après Perrin, de modestes dimensions, qui donnerait un champ de 100000 gauss sans développer aucune chaleur Joule. Mais voilà que l'étude poursuivie a fait connaître une nouvelle propriété hautement intéressante des superconducteurs qui rend impossible cette application. Le champ, inactif encore aux valeurs qui étaient atteintes dans notre bobine, aussitôt qu'on surpasse un certain *seuil de champ* (1 kilogauss pour le plomb à 1°,8K) développe assez brusquement de la résistance ordinaire dans le superconducteur, donnant lieu à un développement de chaleur magnétojoule. Ce seuil de champ augmente lorsqu'on descend plus bas au-dessous de la température de chute. Il importe donc, aussitôt qu'il est question d'expériences, dans lesquelles le conducteur est exposé à un champ (extérieur ou propre), de rester au-dessous du seuil de champ.

Retournons à notre bobine de fil de plomb à 1°,8 K. C'est d'elle que je me suis servi aussi pour démontrer la persistance de courants sans force électromotrice dans les superconducteurs. Son coefficient de self-induction est 10^7 C. G. S., avec un courant de 0,6 ampère (on ne peut pas aller audessus de 0,8 ampère que nous avons trouvé plus haut comme intensité de seuil), son énergie électrocinétique est donc assez considérable pour n'être épuisée que lentement aussi longtemps qu'on introduit pas dans le circuit, pour le fermer sur lui-même, une résistance ordinaire qui, même lorsqu'elle serait très petite, l'absorberait en peu de temps. Le flux total de la bobine dans un champ de 200 gauss, bien inférieur au champ de seuil déterminé plus haut, est $0,6.10^6$ C.G.S. et suffit pour établir un courant de 0,6 ampère par induction.

Les deux bouts du circuit ont donc été soudés ensemble avec la flamme oxyhydrique, ce qui, d'après des expériences antérieures, assure un joint superconducteur. La résistance microrésiduelle de la bobine était trouvée inférieure *au vingt-milliardième* de sa résistance à la température ordinaire

(736 ohms). Le temps de persistance calculé avec ces données et en négligeant le joint se chiffre donc par jours.

L'expérience a vérifié ce calcul. La bobine, enfermée dans le cryostat dans la position appropriée, était refroidie dans le champ de 200 gauss de 0° C. à 1°,8 K. Dans le circuit superconducteur sans courant obtenu de cette manière, un courant, donnant un moment de signe paramagnétique, s'est développé lorsque le champ a été éloigné. L'aiguille d'une petite boussole posée près de l'appareil cryostatique a montré une forte déviation changeant de sens lorsque la bobine a été tournée autour d'un axe vertical et n'a plus bougé depuis. La bobine imitait un aimant permanent, ou plutôt un courant moléculaire d'Ampère. Le moment mesuré en compensant son action sur la boussole, avec une bobine à courant connu dans plusieurs expériences, a indiqué un courant de 0,4 à 0,6 ampère dans la bobine superconductrice persistant pendant des heures. La précision des mesures dans ces conditions extraordinaires n'était pas grande. Elle n'a pas permis de mesurer un affaiblissement. On a pu seulement indiquer une limite supérieure pour celui-ci. Une diminution a du reste été trouvée seulement au commencement d'une expérience et une autre fois en rapport avec un retour à une température supérieure. Faisant abstraction de ces cas, comme d'autres particularités, qui aussi demandent une élucidation ultérieure, on peut dire provisoirement que l'affaiblissement ne surpasse pas 1 *pour* 100 *par heure*. En retirant la bobine de l'hélium liquide, de sorte qu'elle se réchauffât jusqu'au-dessus de la température de chute du plomb, le phénomène a disparu aussitôt.

Des expériences de contrôle ont été faites en plaçant le plan des tours de la bobine parallèle au champ. Elles ont donné, contrairement à ce qui était attendu, un effet, mais il n'a été qu'un huitième environ de l'effet principal et a été sensiblement retrouvé lorsque les expériences ont été répétées avec le circuit de la bobine ouvert.

On a encore opéré de la manière suivante avec la bobine dans la première position et toujours refroidie. Un champ plus petit que le seuil du champ a été appliqué, puis après quelque temps, on a retiré le champ. Le courant de signe diamagnétique résultant de la première opération a été détruit par celui résultant de la seconde. On a trouvé un reste insignifiant. Puis un champ pouvant exciter deux fois le courant de seuil a été appliqué et retiré après quelque temps. Le courant de signe diamagnétique de la première opération n'a pu persister qu'après que son intensité avait diminué jusqu'à celle du courant de seuil. La seconde opération, après avoir annulé le premier courant persistant, a donné, par la disparition de la moitié du champ

qui restait alors, un courant de signe paramagnétique égal environ à celui qui était obtenu dans l'expérience que nous avons décrite d'abord. Un champ très fort, appliqué de la même manière, a donné le même résultat.

Tout cela s'accorde à ne laisser aucun doute sur ce que nous avons déduit des propriétés trouvées pour les superconducteurs. Mais il était intéressant d'arriver à conclure à la superconductivité du plomb refroidi dans l'hélium d'une manière indépendante de nos considérations en prouvant que la cause du moment magnétique de notre bobine est bien un courant qui y circule. A cet effet, on a attaché deux fils réunis à un galvanomètre balistique à gauche et à droite de la soudure du circuit et tout près de celle-ci. On a établi le courant dans la bobine comme dans la première expérience et, ayant mis la boussole en place, constaté que la bobine avait un moment persistant, puis, en coupant la soudure, on a vu un courant se déverser dans le circuit du galvanomètre (dans lequel il s'est éteint instantanément) en même temps que l'aiguille de la boussole retombait à la déviation correspondante au même reste de moment, qu'on avait trouvé lorsqu'on avait fait l'expérience avec le circuit de la bobine ouvert.

C'est donc bien l'image du mécanisme sans frottement que Maxwell a inventé, complété aujourd'hui par la conception des électrons qui s'impose à nous d'une manière bien vive dans ces expériences. Les électrons continuent à circuler sans force électromotrice et les roues douées d'inertie qui, dans l'image de Maxwell, tournent dans l'éther, continuent indéfiniment à tourner. La moindre résistance ordinaire introduite dans ce mécanisme l'arrête bien vite.

ÉLECTRICITÉ. — *Sur une méthode de mesure directe de la durée de propagation des ondes de T. S. F. à la surface du Globe.* Note de MM. **H. Abraham**, **A. Dufour** et **G. Ferrié**, transmise par M. J. Violle.

Les expériences dont nous venons rendre compte ont été entreprises sous les auspices du Bureau des Longitudes, grâce à une subvention que l'Académie avait bien voulu nous accorder sur le Fonds Bonaparte, puis continuées au cours des travaux de la mission franco-américaine pour la détermination de la différence de longitude entre Paris et Washington.

Méthode. — La méthode employée dérive de celle qui, dès 1911, avait permis à MM. Claude, Driencourt et Ferrié d'établir, entre Paris et Bizerte, que les signaux de T. S. F. se propagent avec une vitesse comparable à celle de la lumière. Cette méthode est en somme la méthode des coups réci-

proques, utilisée autrefois pour la mesure de la vitesse du son, mais adaptée à la T. S. F.

Une station A_1 émet un premier signal, auquel une autre station A_2 répond par un second signal. On note, en A_1, le temps T_1 qui s'écoule entre le départ du premier signal et le retour du second, et l'on note de même, en A_2, le temps T_2 écoulé entre la réception et l'émission de ces mêmes signaux. Il est clair que T_1 doit être plus grand que T_2 et que $T_1 - T_2$ représente la durée du trajet aller et retour entre A_1 et A_2.

Nous avons déterminé graphiquement les époques d'émission et de réception des signaux en utilisant des microgalvanomètres photographiques, décrits antérieurement par l'un de nous, qui enregistraient le courant redressé fourni par un détecteur à galène.

Au moment du passage du train d'ondes, le galvanomètre reçoit une percussion qui se traduit par un angle vif sur le tracé photographique : c'est l'instant de cette percussion qu'il faut repérer. A cet effet, sur la bande de papier sensible, qui ne cesse de se dérouler, on photographie l'image d'une fente fixe, illuminée par éclairs instantanés à chaque oscillation d'un diapason *sans* entretien électrique. Outre le tracé galvanométrique, on inscrit ainsi sur le papier photographique une série de traits transversaux correspondant à des époques définies, entre lesquelles l'interpolation est facile [1].

Soient n_1 et n_2 les nombres de vibrations correspondant aux intervalles de temps T_1 et T_2 qui séparent les signaux inscrits dans l'une et l'autre station. Soient a_1 et a_2 les durées de vibration des deux diapasons. La durée du trajet aller et retour entre A_1 et A_2 est

$$t = T_1 - T_2 = n_1 a_1 - n_2 a_2 = a_1 (n_1 - n_2 a_2 / a_1).$$

On voit qu'il n'est pas nécessaire de mesurer les valeurs absolues des deux périodes a_1 et a_2; il suffit de connaître l'une d'elles avec une précision modérée, ce qui ne présente aucune difficulté, et de mesurer, mais cette fois-ci avec une extrême précision, le *rapport* des périodes qui figure dans la différence de deux nombres très voisins.

Ce rapport des périodes des diapasons est déterminé à distance, par T. S. F., au cours même de l'expérience, en envoyant, de la station A_1, un troisième signal qui s'inscrit dans les deux stations. Il est permis d'admettre que le temps qui sépare les deux émissions de signaux faites par A_1 est égal à l'intervalle de temps qui sépare leurs réceptions en A_2. Le rapport des périodes des deux diapasons est alors égal au

---

[1] Pour les expériences à courte distance (Toul-Paris), en plus des vibrations du diapason étalon donnant les centièmes de seconde, nous inscrivions les vibrations plus rapides d'un diapason à entretien électrique, qui n'était utilisé que pour l'interpolation.

rapport des nombres de vibrations correspondants. A titre de contrôle, et pour éliminer l'influence d'une très petite variation possible dans le rapport des périodes des diapasons, on fait émettre un dernier signal par la seconde station et l'on fait ainsi une nouvelle mesure. Cette variation du rapport des périodes est peu importante quand on n'exagère pas les amplitudes. Ainsi, par exemple, dans une expérience (Toul-Paris), à dix secondes d'intervalle, nous trouvons comme valeurs successives du rapport des périodes des diapasons : 0,6571972 et 0,6571955.

Causes d'erreur. — La précision de nos mesures est nécessairement limitée par l'incertitude des pointés micrométriques et par les irrégularités du mouvement du papier photographique. En prenant la moyenne de quelques inscriptions, on peut atteindre à peu près le $\frac{1}{100000}$ de seconde, quand les signaux sont puissants, comme ceux des émissions dites à étincelles rares. Moyennant une modification peu importante des montages, cette précision du $\frac{1}{100000}$ de seconde pourra ultérieurement être atteinte en toute certitude.

Avec les émissions musicales, au contraire, et quand on est vers la limite des portées des postes, comme dans nos expériences entre Paris et Washington, on ne peut pas toujours être sûr de reconnaître l'inscription de la première des étincelles très rapprochées qui constituent le signal, et cela peut causer des erreurs accidentelles atteignant l'intervalle de deux étincelles.

Il peut y avoir, en outre, une faible erreur systématique qui n'interviendrait de façon appréciable que dans les mesures faites à très courte distance. Pour des expériences plus précises, il conviendra d'utiliser quatre antennes, dont deux servant pour l'émission des signaux et deux pour leur réception. Nous n'avons pas encore eu la possibilité de réaliser un tel montage.

Expériences. — Trois séries d'essais ont été faites : d'abord entre Paris et Toulon (juin 1913), puis entre Paris et Toul (juillet 1913), enfin, avec l'aimable collaboration de M. Beauvais, entre Paris et Washington (janvier 1914). Nous tenons à exprimer ici tous nos remerciements au Gouvernement américain, ainsi qu'aux Départements de la Guerre et de la Marine, pour toutes les facilités qui nous ont été accordées.

Les résultats de ces expériences sont résumés dans le Tableau ci-dessous :

Durée de propagation (aller simple) des ondes de T. S. F.

		Observations [1].
Paris-Washington...	0s,021.22	Étincelles musicales à 1000 périodes; grande distance, presque à la limite de portée.
Paris-Toulon........	0,002.37	Étincelles rares; moyenne distance.
Paris-Toul.........	0,000.97	Étincelles rares; courte distance.

(1) Les distances des stations ont été obligeamment calculées par le Service géographique de l'Armée et par le Service hydrographique de la Marine.

Si l'on cherche maintenant à déduire de ces nombres une valeur approchée de la vitesse des ondes, il convient de tenir compte surtout des expériences faites sur une assez grande distance, dans lesquelles n'intervient pas sensiblement l'erreur systématique que les expériences Paris-Toul ont révélée et dont nous poursuivons l'étude. La valeur qui paraît s'accorder le mieux avec l'ensemble des résultats est d'*environ* 296000^{km} *par seconde*.

En résumé, il résulte de ces expériences préliminaires : 1° que la méthode chronographique que nous venons d'utiliser permet actuellement de mesurer un intervalle de temps avec une précision absolue qui peut atteindre $\frac{1}{100\,000}$ de seconde; 2° que les ondes de T. S. F. se propageraient le long de la surface du Globe avec une vitesse apparente légèrement inférieure à la vitesse de la lumière.

ÉLECTRICITÉ. — *Influence du tellure sur la sensibilité du sélénium à la lumière.* Note de M. **Abonnenc**, transmise par M. J. Violle.

La cellule de sélénium est obtenue en fondant le sélénium sur la tranche d'une lame de mica de 3^{cm} de long et de 2^{mm} à 3^{mm} d'épaisseur serrée entre deux électrodes métalliques ou en graphite pur. Après refroidissement brusque du sélénium fondu, ou chauffe la cellule dans une étuve pendant 5 heures à la température de 200°-210° C. et on laisse refroidir très lentement.

Le sélénium employé à la confection des cellules est du sélénium du commerce que j'ai débarrassé du tellure par le procédé Divers et Shimosé [1], qui consiste à dissoudre le sélénium dans l'acide sulfurique bouillant et à précipiter le sélénium de la liqueur étendue par du gaz sulfureux pur. Cette opération a été répétée plusieurs fois.

Le sélénium a été ensuite traité par le procédé Hugot [2], lequel consiste à dissoudre le sélénium dans l'acide azotique, évaporer à sec et sublimer l'anhydride sélénieux obtenu. Cet anhydride est dissous dans l'eau et l'on précipite les traces d'acide sulfurique avec de l'eau de baryte. Après filtration et addition d'acide chlorhydrique, la liqueur est réduite par le gaz sulfureux.

A ce sélénium ainsi purifié j'ai incorporé des quantités variables et connues de tellure et j'ai étudié la sensibilité des cellules obtenues soumises à l'action des radiations de longueur d'onde variable. La cellule est enfermée dans une caisse noircie intérieurement; l'air en est desséché avec du chlorure de calcium. La lumière venant de la source traverse un écran

---

(1) *Chem. News*, t. LI, 1885, p. 99.

(2) *Ann. Chem. Phys.*, t. XXI, 1900, p. 34.

coloré placé devant l'obturateur; cet écran laisse passer une lumière sensiblement monochromatique. Je disposais d'une série d'écrans comprenant tout le spectre.

Les nombres obtenus montrent que la sensibilité relative pour les différentes radiations varie assez rapidement avec le pour 100 de tellure que renferme le sélénium, c'est-à-dire que le maximum de sensibilité se déplace dans le spectre lorsqu'on incorpore des quantités variables de tellure.

Des Tableaux que j'ai dressés, j'extrais comme étant caractéristiques à ce point de vue les résultats relatifs à une série d'expériences faites avec une lampe Carcel placée à 30^{cm} devant l'obturateur. La cellule 0 est faite avec du sélénium purifié, les cellules 1, 3, 4, 5, 7 avec ce même sélénium auquel j'ai incorporé respectivement 1, 3, 4, 5 et 7 pour 100 de tellure.

Les électrodes sont en graphite pur.

	Cellules.					
	0.	1.	3.	4.	5.	7.
Obscurité	8,2	9	8,5	8,2	8	8,3
Lumière blanche	45	37	32,3	29,5	25	23,2
Lumière rouge	14,7	22,4	19,5	18,0	16,8	15,1
Lumière verte	22,3	22,8	15,5	13,4	11,9	10,2

Les nombres inscrits dans ce Tableau représentent les inverses des résistances des cellules, ces résistances étant exprimées en mégohms.

Il résulte de ces nombres que, pour la lumière employée, la cellule 0 est plus sensible aux radiations vertes qu'aux rouges : pour la cellule 1 les ordres de sensibilité sont à peu près les mêmes, puis la sensibilité pour les rayons rouges devient plus grande que pour les rayons verts. A partir d'une proportion d'environ 3 pour 100 de tellure, le rapport des sensibilités reste le même aux erreurs d'expérience près.

On voit en outre que la sensibilité en lumière blanche diminue, de même qu'en lumière verte; la sensibilité de la cellule éclairée par de la lumière rouge passe par un maximum. Il serait intéressant, en purifiant plus parfaitement le sélénium, de rechercher s'il existe un maximum pour toutes les radiations.

Au sélénium purifié et au sélénium renfermant les proportions indiquées de tellure, j'ai, d'autre part, incorporé des quantités variables de divers séléniures (fer, cuivre). J'ai pu constater que l'introduction de ces corps ne modifie pas sensiblement les sensibilités relatives des cellules pour les différentes radiations.

Je suis arrivé à un résultat analogue en fabriquant des cellules avec du sélénium additionné de tellure, les électrodes étant non plus en graphite, mais en cuivre, aluminium, fer, zinc.

La courbe de sensibilité semble donc ne dépendre que du pour 100 de tellure que renferme le sélénium. Ce tellure joue probablement par rapport au sélénium le rôle du phosphorogène par rapport aux corps phosphorescents.

Quoi qu'il en soit, le résultat précédent explique les divergences entre les divers expérimentateurs relativement à la position du maximum de sensibilité dans le spectre. Il est en désaccord avec le résultat énoncé par Riess (1), à savoir que la variation de la longueur d'onde n'a pas d'influence sur la sensibilité du sélénium.

PHYSIQUE. — *Systèmes de dioptres de révolution autour d'un même axe.* Note de M. **Boulouch**, présentée par M. E. Bouty.

Dans les Notes antérieures nous n'avons envisagé que les systèmes de dioptres *sphériques* centrés; mais il est aisé de voir que les remarques et propositions énoncées, pour ce cas particulier, doivent également convenir, en général, lorsque les méridiennes sont des courbes quelconques.

En effet, les propriétés étudiées résultent uniquement des deux remarques suivantes :

1° Les focales sagittales de l'espace-objet et de l'espace-image de l'un des dioptres forment, sur le rayon incident et sur le rayon réfracté, deux divisions homologiques par rapport au centre du dioptre.

2° Les focales tangentielles forment, sur deux rayons conjugués, deux divisions homographiques; la relation homographique correspondante résulte de l'application du théorème de Fermat à un système de quatre focales-objet, deux à deux infiniment voisines, et aux quatre focales-image correspondantes.

La deuxième remarque, comme je l'ai déjà fait observer, vaut, quelle que soit la forme de la méridienne; quant à la première, elle ne doit être modifiée qu'en ce que le centre d'homologie, dans le cas d'une méridienne quelconque, est le point où la normale au point d'incidence rencontre l'axe.

Remarquons qu'une focale sagittale quelconque φ doit se trouver dans la section principale qui contient le point-objet origine du pinceau; sur cette focale s'appuie un faisceau très délié qui admet cette section principale pour plan de symétrie; les points d'incidence sur le dioptre suivant sont

(1) *Phys. Zeits.*, t. XII, 1911, p. 522.

placés entre deux parallèles très rapprochés, et deux normales en deux points de ces parallèles, rencontrent l'axe en deux points très voisins K, H; un rayon quelconque du faisceau donnera naissance à un réfracté qui devra couper une droite joignant un point de la focale à un point de KH; ce point d'intersection et tous les points analogues seront donc distribués dans le plan de symétrie à l'intérieur d'une courbe dont les deux points les plus éloignés seront à une distance du premier ordre; la trace du faisceau sur un plan, rencontrant la focale φ et KH, mené perpendiculairement à la section principale, se composera de points dont la distance au plan de symétrie sera au plus du second ordre; cette trace appartiendra à l'aire d'amincissement et par suite, la focale sagittale du rayon réfracté moyen sera sur la droite qui joint le milieu de KH au milieu de φ.

Les propositions relatives aux surfaces quasi-aplanétiques conjuguées et aux points stigmatiques peuvent donc être formulées dans ce cas beaucoup plus général; mais, en particulier pour les points stigmatiques, il devient nécessaire de montrer qu'elles cadrent avec les cas particuliers classiques, tels que les foyers des miroirs dont les méridiennes sont des coniques, et les foyers des surfaces réfringentes, dont les méridiennes sont des ovales de Descartes.

Foyers des miroirs elliptiques. — Ces foyers constituent des points stigmatiques singuliers [1]; en effet, si q et q' sont les distances, au point d'incidence I, d'un point-objet et de sa focale tangentielle conjuguée, et R le rayon de courbure au point I de la méridienne, on a, par la formule classique,

$$\frac{1}{q} + \frac{1}{q'} = \frac{2}{R\cos i}; \tag{1}$$

la distance q'_1 de la focale sagittale sera donnée par

$$\frac{1}{q} + \frac{1}{q'_1} = \frac{2\cos i}{U}, \tag{2}$$

U étant la portion de normale comprise entre le point d'incidence et l'axe; or $R\cos^2 i_0 = U$, i_0 étant l'angle avec la normale du rayon qui passe par le foyer; dès lors, si i est différent de i_0, q' et q'_1 n'auront d'autre valeur commune que o, et le point d'incidence sera un point double de la division homographique que formeraient les deux focales sur le rayon réfléchi; si $i = i_0$, $q' = q'_1$, les deux focales coïncident sur ce rayon, pour toute position du point-objet sur le rayon incident; cette propriété définit le stigma-

tisme singulier (¹) des points stigmatiques de l'axe qui se trouvent sur le rayon incident et sur le rayon réfléchi; dès lors, les angles u, u', avec l'axe, doivent présenter la relation

$$\tan\frac{u'}{2} : \tan\frac{u}{2} = \text{const.}$$

Or, ρ et ρ' étant les rayons vecteurs du point I, on a

$$\frac{2c}{\sin(u'-u)} = \frac{\rho}{\sin u'} = \frac{\rho'}{\sin u} = \frac{2a}{\sin u + \sin u'},$$

d'où, par une transposition facile,

$$\tan\frac{u'}{2} : \tan\frac{u}{2} = (a+c) : (a-c);$$

d'ailleurs, les points singuliers de cette espèce admettent évidemment une infinité de couples de surfaces quasi-aplanétiques corrélatives, et la considération des termes d'un degré plus élevé dans les équations fondamentales permet d'établir la relation caractéristique

$$d\rho : n\rho^2 \sin^2 u = d\rho' : n'\rho'^2 \sin^2 u',$$

ρ, ρ' étant ici les rayons vecteurs des surfaces corrélatives.

Dans le cas particulier d'une seule réflexion ou réfraction, deux surfaces corrélatives conjuguées sont confondues avec la surface de séparation, $\rho \sin u = \rho' \sin u'$ et $n'\,d\rho = n\,d\rho'$; si l'on rapproche cette condition de celle de Fermat, $n\,d\rho = n'\,d\rho'$, on voit que :

1° Si n^2 est différent de n'^2, il n'y a d'autre solution que $d\rho = 0$, $d\rho' = 0$; la surface est normale à la fois aux deux rayons, les deux foyers stigmatiques sont confondus; c'est le cas du dioptre et du miroir sphériques, au centre.

2° Si $n = -n'$ (cas de la réflexion), $\rho + \rho' = \text{const.}$ donne le miroir elliptique.

3° Si $n = n'$, réfraction sans déviation, on a évidemment $\rho = \rho'$. Avec un changement de signe de ρ' on aurait :

4° Pour $n = -n'$, $\rho - \rho' = \text{const.}$, miroir hyperbolique, et $\rho - \rho' = 0$ miroir-plan stigmatique singulier pour tous les points de l'espace; le miroir parabolique étant un cas limite de 2° et 4°, on a ainsi tous les cas de stigmatisme singulier de cette espèce pour une seule déviation.

(¹) *Comptes rendus*, 10 novembre 1913, p. 846.

ÉLECTRICITÉ. — *Sur la création des harmoniques* 3 *dans les alternateurs par suite du déséquilibrage des phases.* Note [1] de M. L.-G. **Stokvis**, transmise par M. A. Blondel.

Soient I_1, I_2, I_3 les trois courants donnés dans chacune des trois phases; ils satisfont à la relation

$$I_1 + I_2 + I_3 = 0.$$

On peut considérer le courant I_1 comme la superposition des courants $-I_2$ et $-I_3$, de sorte que le système triphasé déséquilibré se trouve remplacé par deux systèmes monophasés, l'un formé par le courant I_2 circulant dans la phase 2 et $-I_2$ dans la phase 1, l'autre formé par le courant I_3 dans la phase 3 et $-I_3$ dans la phase 1.

Considérons (*fig.* 2) le courant $-I_2$ qui circule dans la phase 1 comme formé de deux composantes égales en amplitude et décalées l'une I^{II}_{s1} de $\frac{\pi}{6}$ en avant et l'autre I^{II}_{i1} de $\frac{\pi}{6}$ en arrière de la direction $-I_2$.

Considérons de même le courant I_2 circulant dans la phase 2 comme formé de deux composantes égales en amplitude, l'une I^{II}_{s2} décalée de $\frac{\pi}{6}$ en arrière, l'autre I^{II}_{i2} de $\frac{\pi}{6}$ avant de la direction de I_2 et ajoutons dans la phase 3 deux courants égaux et de signe contraire, l'un I^{II}_{i3} décalé de $\frac{\pi}{2}$ en avant de I_2, l'autre I^{II}_{s3} de $\frac{\pi}{2}$ en arrière de I_2, d'amplitude égale à celle de l'une des quatre composantes obtenues précédemment.

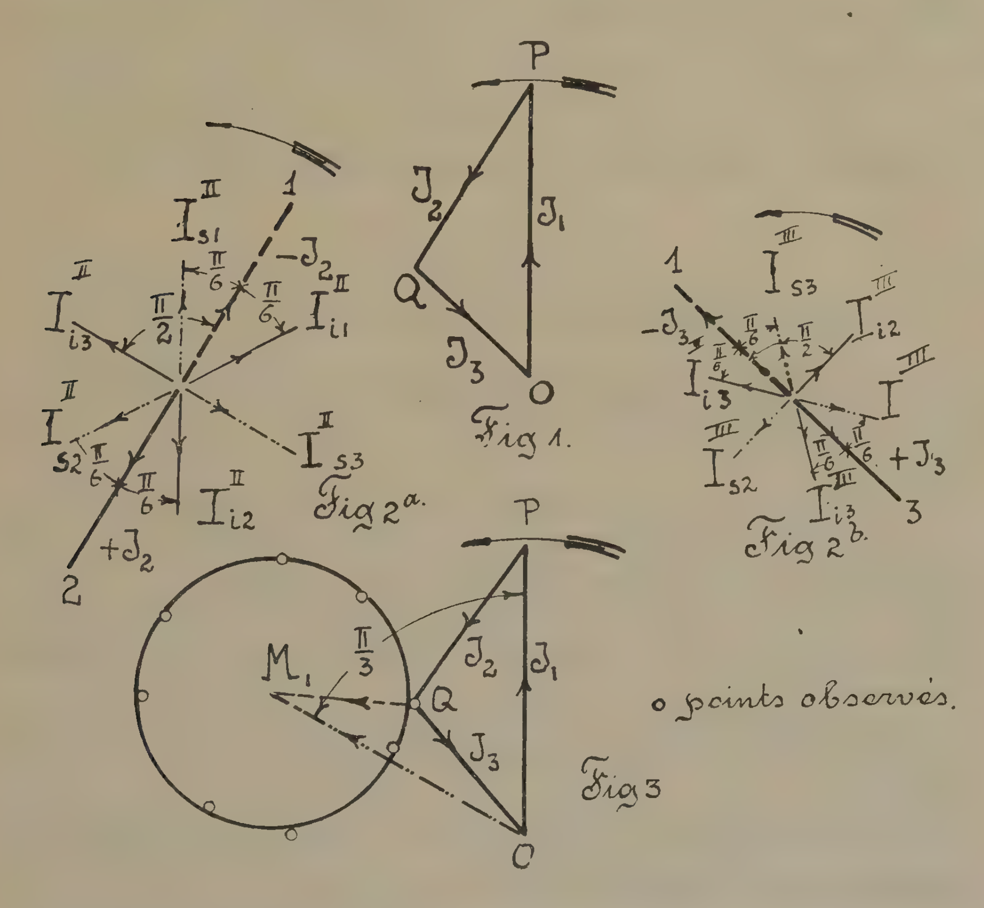
Nous avons ainsi dans les trois phases deux systèmes de courants triphasés équilibrés de même amplitude $\frac{I_2}{\sqrt{3}}$: l'un I^{II}_{s1}, I^{II}_{s2}, I^{II}_{s3} dans lequel les courants sont décalés dans le même sens que les courants déséquilibrés donnés, nous appellerons ce système le système *synchrone;* l'autre I^{II}_{i1}, I^{II}_{i2}, I^{II}_{i3} dans lequel les courants sont décalés en sens inverse et que nous appellerons système *inverse*.

De même, le deuxième système monophasé formé par le courant $-I_3$ circulant dans la phase 1, et $+I_3$ circulant dans la phase 3, est équivalent

(1) Reçue dans la séance du 15 juin 1914.

à deux systèmes de courants triphasés équilibrés, l'un formant un deuxième système synchrone, l'autre un deuxième système inverse.

Dans une phase quelconque, 1 par exemple, il y a deux courants in-



verses I_{i1}^{II} et I_{i1}^{III} provenant de chacun des systèmes inverses précédents. Par définition, le courant *inverse* est la somme des deux courants inverses I_{i1}^{II} et I_{i1}^{III}.

Traduisons le raisonnement précédent en notation vectorielle : l'un des systèmes monophasés I_2 et $-I_2$ donne, dans la phase 1, un courant inverse I_{i1}^{II} qu'on peut écrire, en posant $\sqrt{-1}=j$,

$$I_{i1}^{II}=-\frac{I_2}{2}\left[1-\frac{j}{\sqrt{3}}\right];$$

l'autre système monophasé donne, dans la même phase 1, un courant

inverse :

$$I_{i1}^{III} = -\frac{I_3}{2}\left[1 + \frac{j}{\sqrt{3}}\right].$$

Le courant inverse I_{i1} est donc

$$I_{i1} = I_{i1}^{II} + I_{i1}^{III} = -\frac{I_2}{2}\left[1 - \frac{j}{\sqrt{3}}\right] - \frac{I_3}{2}\left[1 + \frac{j}{\sqrt{3}}\right].$$

Éliminant I_2 par l'équation (1) et multipliant par $j\sqrt{3}$, on obtient

$$j I_{i1}\sqrt{3} = I_3 + I_1\left[\frac{1}{2} + j\frac{\sqrt{3}}{2}\right].$$

Or $I_1\left[\frac{1}{2} + j\frac{\sqrt{3}}{2}\right]$ représente le vecteur I_1 décalé de $\frac{\pi}{3}$ dans le sens des avances. Par conséquent, au facteur $j\sqrt{3}$ près, *le courant inverse dans la phase* 1 *est représenté par la résultante du courant* I_3 *et du courant* I_1 *avancé de* $\frac{\pi}{3}$.

Or le système inverse crée un champ tournant en sens inverse du champ synchrone, par suite le champ tournant créé par le système inverse produit un harmonique 3 comme dans les alternateurs monophasés (¹).

Ce champ étant proportionnel au courant inverse, l'harmonique 3 est également proportionnel au courant inverse et l'amplitude de ce dernier peut lui servir de mesure.

Toutes les combinaisons de courants déséquilibrés donnant le même harmonique 3 auront un courant inverse de même amplitude.

Or, si l'on considère le diagramme (*fig.* 3) donnant le courant inverse, on voit aisément que si le courant I_1 dans la phase 1 reste constant, le point M obtenu en avançant le vecteur I_1 de $\frac{\pi}{3}$ est fixe.

Si l'on veut que le courant inverse garde une amplitude constante, l'extrémité Q du vecteur I_3 se meut sur un cercle de centre M_1. Le sommet du triangle des courants déséquilibrés qui donnent naissance à un même harmonique 3 et dont I_1 est pris comme base constante se meut sur le même cercle.

Nous avons vérifié expérimentalement cette propriété sur un alternateur de 10 kv-A de l'Institut électrotechnique de Lille ; nous avons fait passer dans une phase toujours le même courant I_1 et nous avons intercalé dans

---

(¹) Blondel, *Synchronous Motors*, p. 265.

les deux autres phases des admittances telles que le sommet Q du triangle des courants décrive un cercle de centre M_1 et de rayon quelconque.

Par la méthode de résonance de Pupin, contrôlée d'ailleurs par l'oscillographe Blondel, nous avons mesuré dans chaque cas la grandeur de l'harmonique 3 et nous avons trouvé que cette grandeur était pratiquement constante (*fig.* 3).

Avec $I_1 = 30$ ampères, $I_2 = 26$ ampères, $I_3 = 14$ ampères, l'harmonique 3 atteint environ 10 pour 100 de la tension fondamentale.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude magnétique du sesquioxyde de fer.* Note de M. **Ruby Wallach**, présentée par M. Le Chatelier.

J'ai entrepris l'étude des propriétés magnétiques des différentes variétés de sesquioxyde de fer. Je me suis occupé tout d'abord de trois oxydes dont les conditions de préparation me paraissaient les mieux définies; ce sont: 1° l'oxyde précipité à froid par l'ammoniaque d'une solution très diluée et récente de chlorure ferrique; 2° l'oxyde de Péan de Saint-Gilles [1] qui dérive du précédent par chauffage dans l'eau bouillante; 3° l'oxyde qui résulte de l'action de l'eau sur le ferrite de soude obtenu en calcinant au rouge sombre avec de la soude l'oxyde précipité.

Lorsqu'on veut définir magnétiquement ces oxydes, il ne suffit pas de mesurer leur susceptibilité comme celle d'un corps ordinaire, car ils se trouvent dans un état instable et évoluent avec le temps et la température. Il est donc nécessaire de chercher les conditions dans lesquelles des oxydes de même espèce prennent une seule et même valeur de la susceptibilité. Dans ce but, j'ai commencé par étudier les variations de la susceptibilité en fonction du degré de cuisson.

Les mesures magnétiques ont été faites au moyen de la balance magnétique Curie et Chéneveau [2]. Le fil de torsion était en bronze phosphoreux. Lorsqu'il s'agissait de comparer des corps différents, les expériences étaient faites en série sans qu'il y eût à toucher au réglage de l'appareil, le tube contenant la substance et le volume occupé par celle-ci restaient les mêmes. S'agissait-il de suivre les variations de la susceptibilité en fonction du degré de cuisson, objet de cette Note, la substance était chauffée dans le tube même qui servait aux mesures magnétiques. J'ai pu, avec un tube en verre d'Iéna, étudier ces variations entre 15° et 650° sans rien changer aux conditions

(1) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 3e série, t. XLVI, 1857, p. 47.

(2) *Journ. de Phys.*, 4e série, t. II, p. 796.

expérimentales. Pour le chauffage je me servais d'un bloc de métal jusqu'à 360°, du soufre bouillant à 440°, du mélange eutectique NaCl, KCl fondant à 650°, d'un four électrique entre 650° et 1000°. L'échauffement était très lent, avec un arrêt de 4 à 6 heures à 110°-130°.

Les résultats obtenus ont été résumés sur le graphique ci-dessous. Les températures de cuisson sont portées en abscisses et les susceptibilités en

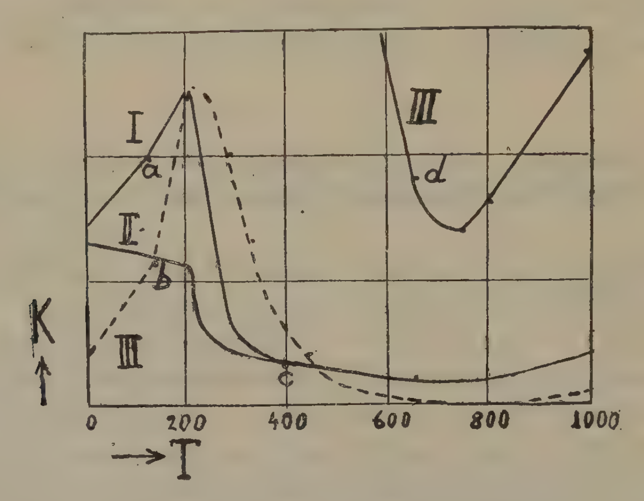


Fig. 1. — Influence du degré de cuisson sur la susceptibilité magnétique des oxydes de fer.

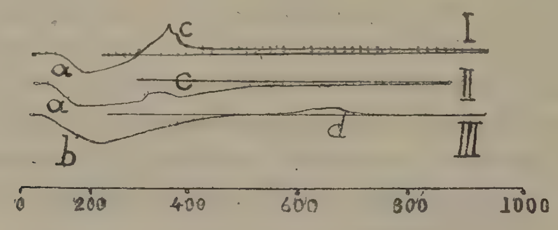


Fig. 2. — Analyse thermique des oxydes de fer.

ordonnées. L'échelle des susceptibilités de la courbe III pointillée (oxyde du ferrite) est à multiplier par 50.

La susceptibilité de l'oxyde précipité (I) augmente avec un coude à 120° (*a*), atteint un maximum à 200°, diminue rapidement jusqu'à 300°, passe par un minimum vers 650° et augmente lentement au delà de cette température. L'oxyde de Péan de Saint-Gilles (II) se distingue par la diminution continuelle de la susceptibilité, qui présente une chute rapide après 200° et rejoint vers 350° la courbe précédente. La courbe relative à l'oxyde du ferrite (III) est de forme analogue à celle de la courbe I, son

minimum est situé vers 750°. Mais, en valeur absolue, les susceptibilités observées restent toujours plus grandes.

Afin de repérer les températures de transformations éventuelles de ces trois oxydes, je les ai soumis à l'analyse thermique au moyen du galvanomètre double Le Chatelier-Saladin avec enregistreur photographique. Les courbes obtenues sont reproduites ci-contre. La courbe I (oxyde précipité) confirme le fait connu du dégagement intense de chaleur au voisinage de 400° (*c*); la courbe II a trait à l'oxyde de Péan : on voit encore une transformation à la même température, mais avec un dégagement moindre de chaleur. L'oxyde du ferrite (III) se transforme de même, mais vers 700° seulement (*d*). Les trois courbes montrent en outre une absorption de chaleur due au départ de l'eau qui s'élimine en majeure partie vers 130°-150° (*a* et *b*).

A première vue, aucun rapprochement ne paraît possible entre les résultats magnétiques et ceux de l'analyse thermique. Il est cependant remarquable que la faible susceptibilité de l'oxyde transformé soit presque atteinte *avant la transformation*, ce qui n'est pas sans rappeler des variations analogues présentées par d'autres corps ferromagnétiques, avec cette différence que les changements sont ici irréversibles.

J'ai observé encore que, par des traitements thermiques différents, on pouvait obtenir des oxydes incomparablement plus magnétiques, ainsi que des accroissements passagers de la susceptibilité.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur la vitesse de transformation des aciers à l'échauffement et sur la résistance électrique spécifique du fer.* Note de M. **A. Portevin**, présentée par M. Henry Le Chatelier.

On sait que, par trempe, on peut augmenter la résistance électrique des aciers; cet accroissement correspond au maintien en solution solide d'une certaine quantité de carbone; d'après Bénédicks, on peut même, par ce moyen, calculer la quantité C de carbone mise solution solide du fait de ce traitement d'après la formule

$$\Delta\rho = 26,8\,C,$$

$\Delta\rho$ étant l'accroissement de résistivité.

Or, pour un acier donné, pour une température donnée et pour des

refroidissements identiques, la quantité de carbone entrée en solution solide ne dépendra que de la quantité de carbone existant en solution solide au début de la période de refroidissement rapide, c'est-à-dire immédiatement avant la trempe; cette dernière est fonction, pour une température de chauffage déterminée, de la durée de séjour à cette température, elle est d'ailleurs limitée à une valeur fixée par le diagramme d'équilibre.

Nous avons donc ainsi un moyen d'appréciation de l'état d'avancement de la réaction de dissolution du carbone, autrement dit de la vitesse de transformation à l'échauffement pour une température déterminée : il suffit de maintenir à cette température, pendant des temps croissants, un acier donné, et d'examiner après trempe les accroissements de résistivité électrique.

Dans ce but, des barrettes d'acier au carbone (de 130^{mm} de longueur sur 8^{mm} de diamètre) ont été chauffées dans des bains de sel à diverses températures pendant des temps croissants, puis trempées à l'eau, et l'on a déterminé leur résistivité avant et après ce traitement au pont de Thomson.

Une étude préalable complète de l'échauffement en régime variable d'échantillons d'acier de grosseurs diverses dans des bains de sel à différentes températures nous a fait adopter 2 minutes comme durée minimum de chauffage, ces expériences préliminaires nous ayant prouvé qu'au bout de 1 minute de séjour au bain de sel, dans les conditions expérimentales adoptées, toute la masse des échantillons avait atteint pratiquement la température désirée.

De l'ensemble des résultats obtenus, on peut tirer les conclusions suivantes :

1° La mise en solution du carbone par chauffage est loin d'être un phénomène instantané, comme le montrent les chiffres suivants :

Teneur en carbone de l'acier. Carbone pour 100.	Accroissement de résistivité par trempe à 750° (en microhms par cm^3) après une durée de chauffage de		
	2 minutes.	10 minutes.	20 minutes.
0,17	1,77	1,92	2,17
0,37	1,81	4,18	4,23
0,88	3,28	13,28	12,88
1,08	3,89	13,26	9,73

Pour ces deux derniers aciers, la décarburation superficielle par le bain de sel, phénomène que nous avons déjà signalé [1], se manifeste au bout

[1] *Comptes rendus*, t. 158, 1914, p. 1024.

de 20 minutes par une diminution de la résistivité ; il se peut même que les chiffres obtenus après 10 minutes de chauffage en soient déjà affectés.

2° L'état d'équilibre pour l'acier à 0,88 pour 100 de carbone ne paraît même pas être atteint au bout de 10 minutes de chauffage à 750°; en effet, pour cet acier, l'état d'équilibre final à cette température correspond, d'après le diagramme d'équilibre, à une mise en solution complète de tout le carbone de l'acier et, par suite, est le même pour toutes les températures supérieures; or nous avons obtenu à 900° :

Résistivité de l'acier trempé après 2 minutes de chauffage :		9,70 microhms
»	10 »	20,06 »

c'est-à-dire des chiffres plus élevés ; il est juste d'ajouter que l'élévation de la température de trempe facilite la conservation en solution solide du carbone.

De toute façon, l'élévation de température et de durée de chauffage avant trempe, accroissent la résistivité de l'acier trempé, soit en modifiant l'équilibre final, soit en agissant sur la vitesse de réaction.

Résistivité du fer pur. — Bénédicks a trouvé par extrapolation des résistivités d'une série d'aciers au carbone trempés, la valeur de 7,6 microhms pour résistivité du fer pur; il ne précise pas d'ailleurs les conditions de chauffage : température et durée. Si l'on extrapole de la même façon les chiffres que nous avons obtenus pour toute une série d'aciers hypo-eutectiques trempés à l'eau à 1000° après 10 minutes de chauffage, on trouve 9,3 microhms à 20°, valeur nettement inférieure à celle de Bénédicks, mais s'accordant mieux avec les résultats des mesures directes effectuées par divers expérimentateurs tels que :

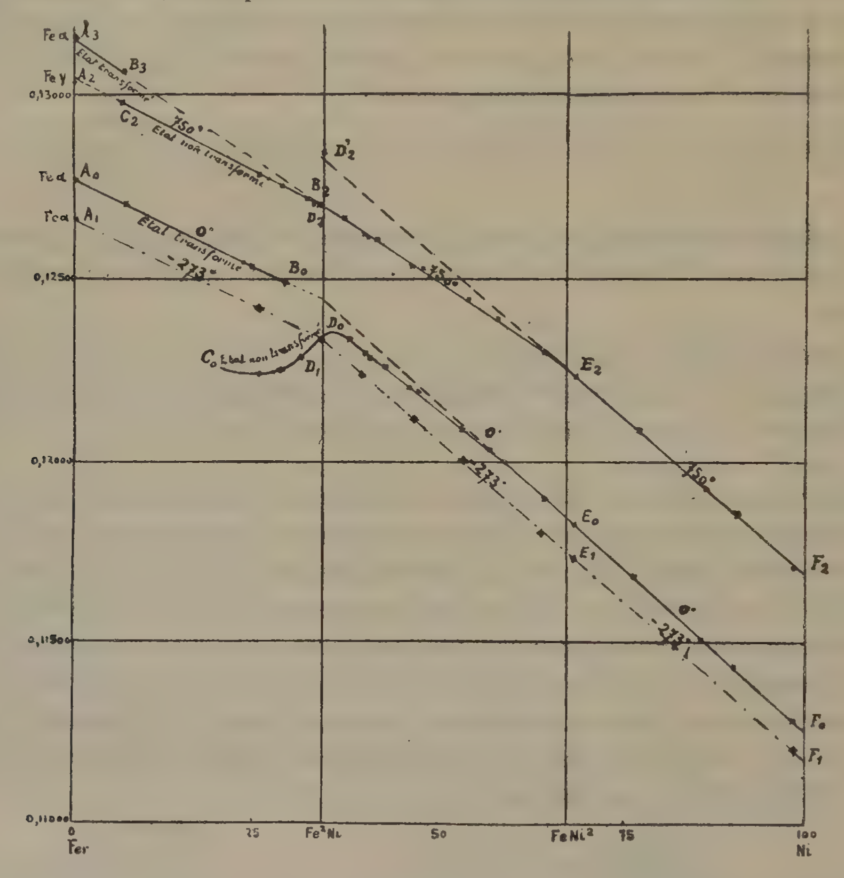
	microhms
Lorenz	10,37
Kohlrausch	9
Preece	9,73
Meyer	10,37
Guillet et Portevin	9,98

CHIMIE PHYSIQUE. — *Volumes spécifiques des aciers au nickel.* Note de M. P. Chevenard, présentée par M. H. Le Chatelier.

La densité des ferronickels à température ordinaire est bien loin de varier d'une manière simple en fonction de leur composition ; je me suis

proposé d'étudier le détail de cette anomalie et de rechercher si, comme cela était probable, la loi de variation ne se simplifiait pas considérablement aux très basses et aux très hautes températures.

Pour la détermination des densités, j'ai utilisé des cylindres de 15^mm de diamètre et de 25^mm de hauteur, découpés dans des barres laminées et débarrassés de tout écrouis-



sage par recuit prolongé. L'absence de soufflures et de scories occluses, réalisée grâce aux précautions prises pour l'élaboration du métal, a été vérifiée par examen au microscope. La méthode de mesure était celle du flacon.

A 0°, la courbe des volumes spécifiques se compose de deux tronçons A_0B_0 et $C_0D_0E_0F_0$. Le point de départ de la droite A_0B_0 est le point figuratif du fer α, correspondant aux alliages transformés; C_0D_0 est relatif aux alliages à leur état stable à chaud. L'anomalie est caractérisée par le maximum très apparent de la courbe au voisinage de 36 pour 100 de nickel (*fig.* 1).

Les courbes de dilatation établies entre -195° et $+750^\circ$, ainsi qu'il a été exposé dans une précédente Note, ont servi à calculer, à partir des densités obtenues aux températures ordinaires les volumes spécifiques à toutes les températures comprises dans cet intervalle; le théorème de Nernst permet de prévoir leur allure approximative jusqu'au zéro absolu.

A mesure que la température s'abaisse, les alliages représentés par C_0D_0 subissent la transformation irréversible, et ce tronçon de courbe disparaît progressivement. Les points situés à proximité du point D_0 s'abaissent beaucoup moins que les autres, à cause du très faible coefficient de contraction des métaux voisins de Fe^2Ni. Au zéro absolu, à de faibles erreurs près, le diagramme représentatif des volumes spécifiques est formé de deux tronçons de droites A_1D_1 et $D_1E_1F_1$, dont le point de concours est sur l'ordonnée de Fe^2Ni. Ce diagramme offre une très grande analogie d'allure avec celui des *moments magnétiques moléculaires au zéro absolu*, établi par P. Weiss [1].

A 750°, la branche A_0B_0 des alliages à leur état stable à froid s'est, à cause de la transformation irréversible, réduite au tronçon A_3B (A_3 volume spécifique du fer α); la branche C_0D_0 des alliages à leur état stable à chaud est devenue la droite C_2D_2. Le prolongement de cette droite coupe l'ordonnée d'origine au point A_2 qui représente le volume spécifique du fer γ à 750°, grandeur hypothétique qu'on obtient en extrapolant jusqu'à cette température la courbe de concentration de fer γ.

Par le jeu de l'anomalie réversible, les alliages compris entre Fe^2Ni et $FeNi^2$ ont subi un accroissement de volume plus faible que les alliages normaux (teneurs en nickel supérieures à celle de $FeNi^2$) ce qui explique l'apparition du point anguleux E_2 sur l'ordonnée de $FeNi^2$. Si l'on substituait à la loi de dilatation réelle du métal $FeNi^2$ une loi hypothétique normale, obtenue en poursuivant jusqu'aux basses températures la loi parabolique qui est sensiblement réalisée au-dessus de 400°, la position du point figuratif serait D'_2; ce point est situé approximativement sur le prolongement de E_2F_2. La distance qui sépare, pour chaque teneur en nickel, la droite réelle D_2E_2 de la droite hypothétique D'_2E_2, représente la contraction due à l'anomalie réversible quand un alliage est porté du zéro absolu à 750°.

L'amplitude de l'anomalie réversible est donc directement proportionnelle à la quantité du composé Fe^2Ni *contenu dans l'alliage.*

---

(1) *Journal de Physique*, 1911.

On remarque également que le tronçon A_3B_3 des alliages à leur état transformé prolonge presque exactement la droite E_2D_2.

Il en résulte que *l'amplitude de la transformation irréversible* (spéciale aux alliages dont la teneur en Ni est inférieure à celle de Fe^2Ni : $Fe + Fe^2Ni$) *est proportionnelle à la teneur en fer libre de l'alliage.*

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur le coefficient de diffusion des rayons X par les substances à poids atomique légers (substances organiques en particulier).* Note de M. **H. Guilleminot**, transmise par M. Villard.

J'ai contribué antérieurement (*Comptes rendus*, 6 mars, 20 mars, 24 avril 1911) à démontrer que les rayons secondaires donnés par les substances organiques sont presque exclusivement constitués par des rayons primaires diffusés, et que les rayons propres, homogènes, n'entrent que pour une part minime dans cette production.

Pour prouver ce fait, j'ai montré que chaque faisceau monochromatique composant un faisceau quelconque de rayons X se diffuse sans changer de qualité de telle manière qu'il donne dans une direction voisine de l'incidence, un faisceau dont l'intensité I_S est

$$I_S = z I_0 \frac{1 - K^{2l}}{2},$$

formule dans laquelle I_0 représente l'intensité initiale de ce faisceau monochromatique, z le coefficient de diffusion propre à ce faisceau; K le coefficient de transmission de ce même faisceau par une couche de l'unité d'épaisseur et l l'épaisseur de tissu mesurée avec cette unité.

J'ai montré en second lieu qu'un faisceau composite donne un rayonnement secondaire dont l'intensité I_S paraît, dans tous les cas, répondre à la formule

$$I_S = z I_0 \frac{1 - \varphi_{2l}}{2},$$

dans laquelle I_0 est l'intensité globale du faisceau incident et φ_{2l} la fraction globale transmise par une couche d'épaisseur l, formule qui se réduit à $I_S = \frac{1}{2} z I_0$ quand l est très grand et φ_{2l} égale pratiquement à zéro.

Ces dernières formules renferment implicitement cette condition que le coefficient de diffusion z est le même pour les différentes qualités de rayons pratiquement employées. Cette condition ne peut être établie d'une façon rigoureuse en raison de l'impossibilité dans laquelle on se trouve jusqu'à présent d'obtenir des rayonnements rigoureusement monochromatiques; mais on peut la vérifier d'autant mieux qu'on

en reconnaît l'exactitude en se plaçant dans les conditions les plus variées avec un rayonnement composite tel que nous le donnent les tubes à vide.

Aujourd'hui, j'apporte les résultats que m'ont fournis les mesures du rayonnement secondaire émis par la face d'émergence des filtres de paraffine.

Théoriquement, si la formule ci-dessus est vraie et si le coefficient z est identique pour tous les rayonnements X diffusés à travers une substance donnée, le rayonnement secondaire émergent peut se calculer de la façon suivante :

Prenons une lame diffusante de l millimètres d'épaisseur, faisons tomber sur elle un faisceau X monochromatique d'intensité initiale I_0.

Nous pouvons par la pensée décomposer cette lame en n couches très minces d'une épaisseur $\frac{l}{n}$. La première de ces couches produit dans la direction de l'émergence une intensité de rayonnement secondaire proportionnelle à la quantité de rayonnement primaire absorbée à travers cette couche et au coefficient de diffusion z, c'est-à-dire à $zI_0(1-k)$ (k étant le coefficient d'absorption à la traversée de cette couche mince). Le rayonnement S ainsi produit doit, pour émerger, traverser les $(n-1)$ couches suivantes à travers lesquelles il subit une absorption qui le réduit à

$$z\,I_0(1-k)k^{n-1} = z\,I_0(k^{n-1}-k^n),$$

en considérant seulement, pour simplifier, ce qui se passe dans un élément de volume cylindrique et perpendiculaire aux surfaces d'incidence et d'émergence.

De même, la seconde couche produit une intensité de rayon S égale à

$$z\,I_0(k-k^2)(k^{n-2}-k^{n-1}) = z\,I_0(k^{n-1}-k^n)$$

et ainsi de suite.

Si l'on totalise les rayons émergents qui proviennent de ces couches successives, on a

$$\Sigma R_S = z\,I_0\,n(k^{n-1}-k^n).$$

Or si l'on appelle K le coefficient d'absorption de l'unité d'épaisseur du corps considéré et si le nombre n des couches contenues dans l'épaisseur l est tel que chaque couche en renferme un nombre m, on peut poser $l=\frac{n}{m}$ et $k=K^{\frac{1}{m}}$. La formule devient

$$\Sigma R_S = z\,I_0\,l K^l\,m\left(1-K^{\frac{1}{m}}\right).$$

Le facteur $m\left(1-K^{\frac{1}{m}}\right)$ tend, lorsque m tend à devenir l'infini, vers la limite $-\log K$ d'où

$$\Sigma R_S = z\,I_0\,l K^l(-\log K).$$

Si l'on a affaire à un rayonnement composite formé d'une série de faisceaux monochromatiques d'intensités I'_0 égales et si l'on admet toujours que le coefficient de diffusion z est égal pour tous les faisceaux, on a

$$\Sigma R_S = z I_0 l [K'^{l}(-\log K') + K''^{l}(-\log K'')\ldots].$$

L'application de cette formule nous offre donc un moyen de vérifier la loi que j'ai cru pouvoir déduire de l'étude des rayons émis par la face d'incidence. En limitant le faisceau incident à un pinceau étroit et en étudiant les rayons secondaires émis du côté de l'émergence dans le voisinage de la direction du faisceau primaire à travers des lames de paraffine et d'aluminium d'épaisseurs croissantes au moyen du procédé fluoroscopique que j'ai déjà décrit, j'ai trouvé les résultats suivants pour le n° 7 de Benoist :

Paraffine n° 6-7 *Benoist.*

Épaisseur. (cm)	
1	0,037
2	0,044
3	0,042
4	0,041
5	0,035
6	0,032
8,5	0,029

Aluminium n° 7-8 *Benoist.*

Épaisseur. (mm)	
1	0,022
2	0,025
3	0,024
4	0,023
5	0,021

Si l'on ramène ces chiffres à un pourcentage établi en prenant l'émission maxima égale à 100 et si, d'autre part, on établit la même série calculée en prenant pour base la composition des faisceaux 6-7 et 7-8 telle que j'ai cru pouvoir l'établir antérieurement, la courbe du faisceau n° 6-7 répondant à la somme des exponentielles de coefficient

$$K = 0,32 + 0,37 + 0,43 + 0,52 + 0,62 + 0,74 + 0,84 + 0,87 + 0,89 + 0,90,$$

et la courbe du faisceau n° 7-8 répondant à la somme des exponentielles de coefficient

$$K = 0,35 + 0,40 + 0,47 + 0,55 + 0,65 + 0,77 + 0,86 + 0,89 + 0,90 + 0,91.$$

On arrive aux résultats comparés suivants :

Paraffine n° 6-7 Benoist.	Calculé.	Mesuré.	*Aluminium n° 7-8 Benoist.*	Calculé.	Mesuré.
cm			mm		
1.......	91	84	1.......	87	88
2.......	100	100	2.......	100	100
3.......	94	95	3.......	96	96
4.......	86	91	4.......	89	92
5.......	79	79	5.......	83,5	84
6.......	75	71			
8,5.....	70	66			

Il est certain que les chiffres sont loin de coïncider; mais si l'on remarque que la précision des mesures fluoroscopiques comporte près de $\frac{1}{10}$ d'erreur possible, et qu'il faut faire entrer en ligne de compte, pour la paraffine surtout, l'erreur due à la distance variable suivant l'épaisseur des lames et l'erreur due au diamètre du cône diffusant variable aussi suivant cette épaisseur, on comprendra qu'il faut se borner à considérer l'allure générale des résultats. Or, il suffit de figurer les résultats calculés et mesurés en courbes, en portant en abscisses l'épaisseur des lames diffusantes et en ordonnées les intensités relatives, pour se rendre compte que l'allure de ces courbes est la même.

Le sommet de la courbe qui, ici, se trouve correspondre aux lames diffusantes de 2^{cm} de paraffine et de 2^{mm} d'aluminium, se transpose vers les épaisseurs plus faibles quand le rayonnement primaire devient moins pénétrant et vers les épaisseurs plus grandes quand il devient plus pénétrant. Le calcul et l'expérience coïncident encore pour l'établir.

Je crois donc que ces nouveaux résultats apportent à la fois une preuve de plus à mes premières conclusions, à savoir : 1° que le coefficient de diffusion z est à peu près le même pour tous les faisceaux X monochromatiques; 2° que tout faisceau X est approximativement réductible à un certain nombre d'exponentielles convenablement choisies de place en place dans la gamme spectrale.

CHIMIE MINÉRALE. — *Propriétés du sulfate de chrome vert de M. Recoura.* Note de MM. **André Kling**, **D. Florentin** et **P. Huchet**, présentée par M. Haller.

Les travaux de MM. Recoura [1], Colson [2], Denham [3] et de Miss Graham [4], permettent, actuellement, de classer, de la façon suivante, les diverses solutions de sulfate de chrome :

1° Les solutions *violettes*, obtenues par dissolution, à froid, du sel violet cristallisé. Ces solutions évoluent avec le temps, le sel normal qu'elles renferment subissant une hydrolyse, qui donne naissance à un mélange de SO^4H^2 et de sulfates tels que $Cr(SO^4)(OH) - Cr^2(SO^4)(OH)^4$, etc.

2° Les solutions *vertes, de sulfate modifié*, que M. Recoura a obtenues par chauffage, au-dessus de 80°, des solutions violettes. Ces solutions contiendraient, d'après Denham, un cation complexe : $[Cr^4(SO^4)^4](SO^4)^2$, ainsi que ses produits d'hydrolyse plus ou moins avancée. D'après Miss Graham, c'est à une solution de ce genre qu'il faut rattacher celles provenant du vieillissement des solutions violettes, lesquelles, même à la température ordinaire, ne sont pas stables et évoluent vers la forme verte. Leur transformation en sel vert, et celle inverse de sel vert en sel violet, s'effectuent avec des vitesses très différentes et sans donner lieu à la formation de composés intermédiaires. Quand à l'équilibre entre les proportions respectives de sel violet et de sel vert coexistant dans ces solutions, il est réglé par les facteurs : température, concentration et temps (âge de la solution).

3° Les solutions vertes, obtenues par M. Colson dans la réduction à 0°, de CrO^4H^2 par SO^2. D'après cet auteur, elles contiendraient, au moment de leur préparation, du sulfate tri-dissimulé qui, par fixation de 1, 2, 3 molécules d'eau, fournirait successivement des sulfates bi- et mono-dissimulés et finalement du sulfate violet.

4° Les solutions obtenues avec le *sulfate vert* (proprement dit) de Recoura. De ces dernières on ne sait qu'une chose, c'est qu'au moment de leur préparation, elles contiennent tout leur acide sulfurique à l'état dissimulé et qu'à la longue, celui-ci devient décelable par ses réactifs habituels.

Ce sont les propriétés de ces dernières solutions qui font l'objet de la présente Note.

Nous rappellerons que le sulfate qui leur donne naissance a été obtenu par Recoura en chauffant à 90° du sulfate violet cristallisé. Or, comme les

---

(1) Recoura, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 7e série, t. IV, p. 505.

(2) Colson, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 8e série, t. XII, p. 433.

(3) Denham, *Zeit. anorg. Chem.*, t. LVII, p. 361.

(4) Miss Graham, *Am. chem. Journ.* t. XLVIII, 1912, p. 145.

divers auteurs ([1]) ne sont pas d'accord sur le nombre de molécules d'eau qu'il renferme, nous avons tout d'abord cherché à fixer ce premier point, en déterminant quelle était, en fonction du temps, la perte d'eau subie par le sulfate violet cristallisé lorsqu'on le chauffait en couches minces à 80°, 90°, 100°. Les courbes représentatives du phénomène, courbes qui seront publiées dans un autre recueil, indiquent que le seul hydrate réellement stable à 90° est celui à $5H^2O$; un hydrate problématique à $6H^2O$ existe peut-être vers 80°, mais il tend à se transformer à la longue en hydrate plus stable à $5H^2O$. A cause de la stabilité dont il jouit, et aussi pour des raisons d'ordre théorique, que nous exposerons ultérieurement, c'est ce sel à $5H^2O$ que nous avons pris comme point de départ de nos expériences.

Finement pulvérisé, ce sel se dissout lentement dans l'eau glacée et fournit une solution verte, d'abord très visqueuse, qui se fluidifie peu à peu. Nous avons préparé avec lui des solutions de diverses concentrations $\left[N\left(\text{soit } \frac{482}{6}\right), \frac{N}{2}, \frac{N}{4}\right]$ en opérant à 0° et en les conservant au voisinage de cette température; pour chacune d'elles nous avons déterminé quelles étaient, aux divers moments de leur existence :

1° Les proportions d'acide sulfurique précipitables par le chlorhydrate de benzidine ([2]);

2° La valeur de l'abaissement cryoscopique;

3° La valeur de la conductibilité électrique.

Ces déterminations ont été poursuivies durant 10 à 12 mois.

La figure (I) reproduit les courbes représentatives des variations subies par ces trois variables indépendantes $\left(\text{solution } \frac{N}{2}\right)$. Celles obtenues pour des solutions de concentrations différentes sont tout à fait analogues.

Nous nous contenterons actuellement de retenir les faits suivants :

a. Durant les 24 heures qui suivent leur préparation, les solutions vertes ne contiennent les radicaux sulfuriques qu'à l'état dissimulé; au bout de ce temps apparaissent alors des radicaux non dissimulés, dont le nombre s'accroît avec l'âge de la solution.

b. L'abaissement cryoscopique et la conductibilité électrique de ces solutions prennent d'abord des valeurs rapidement croissantes et cela,

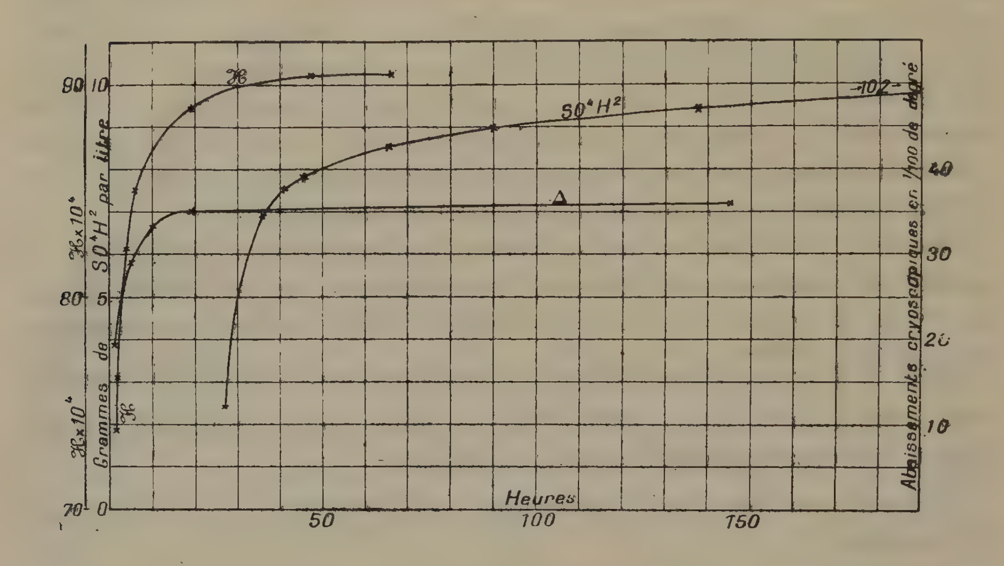
---

([1]) Recoura, Colson, *loc. cit.* — Wyrouboff, *Bull. Soc. chim.*, 5e série, t. XXVII, p. 673.

([2]) Nous avons adopté ce mode de dosage de préférence à celui à l'état de sulfate de baryte pour plusieurs raisons, que nous exposerons ultérieurement.

avant qu'apparaissent les radicaux (SO^4) décelables, puis des valeurs à peu près constantes au voisinage desquelles elles se tiennent sensiblement pendant le reste de la durée de leur évolution.

c. Les courbes représentatives ci-dessous, en particulier la courbe



d'apparition de l'acide sulfurique, ne présentent à aucun moment des points singuliers susceptibles d'indiquer la formation d'un composé intermédiaire.

d. Enfin, de nos mesures, il résulte que les solutions vertes tendent vers un état d'équilibre, fonction de la température et de la concentration, qui est celui vers lequel s'acheminent également les solutions violettes de concentration identique.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur quelques composés du nickel monovalent.* Note de MM. **L. Tschugaeff** et **W. Ichlopine**, présentée par M. A. Haller.

On a plusieurs fois signalé des composés de nickel (sous-oxydes, sous-sulfures) correspondant à un degré d'oxydation inférieur [1] à celui du

---

[1] Nous ne citerons que le travail le plus récent de MM. Sabatier et Espil, *Comptes rendus*, t. 158, 1914, p. 668.

type NiX^2, mais ce n'est que tout dernièrement qu'on a pu démontrer avec certitude l'existence du *nickel monovalent*.

En 1879, M. Paparogli [1] a constaté que le nickelocyanure de potassium $K^2Ni(CN)^4$ donne par réduction un composé de couleur rouge très altérable à l'air dont il absorbe l'oxygène en régénérant le nickelocyanure primitif.

Il a été réservé aux savants italiens Bellucci et Corelli [2] de reconnaître la nature vraie de cette substance curieuse, qu'ils n'ont cependant pas réussi à isoler à l'état de pureté. Ces auteurs ont fait voir que le corps rouge de Paparogli correspondait à la formule $K^2Ni(CN)^3$ et qu'il contenait le nickel à l'état monovalent.

En poursuivant l'étude des hydrosulfites commencée par nous il y a quelque temps [3], notre attention a été attirée par une réaction qui a lieu entre l'hydrosulfite et le nitrite de soude. Lorsqu'on mélange des solutions concentrées de ces deux corps, pris en proportions moléculaires, il se produit une réaction qui se manifeste par une élévation de température considérable. En même temps, le mélange acquiert (mais pour quelques minutes seulement), cette propriété curieuse de donner avec des sels de nickel NiX^2 une forte coloration violette ou bleue, selon la proportion de nickel employée.

Cette coloration est due à la présence de deux substances cristallines et comparativement stables que nous n'avons pas réussi à obtenir à l'état de pureté absolue et dont l'une (I), celle colorée en violet, est beaucoup plus soluble que l'autre (II), qui est colorée en bleu. Ce n'est que sous toutes réserves, en se basant sur les résultats de quelques expériences et analyses (nous avons trouvé pour les proportions atomiques N : S : Ni des chiffres voisins de 1 : 2 : 1) préliminaires que nous assignons à la substance (I) la formule $H-N\begin{matrix}\diagup SO^3Ni \\ \diagdown SO^3H\end{matrix} \cdot nH^2O$.

Cette substance (I) est caractérisée par les réactions suivantes :

1. Les alcalis fixes déterminent dans ses solutions un précipité bleu tout à fait différent de l'hydrate $Ni(OH)^2$. En même temps, il se dégage de l'ammoniaque et il se forme du sulfate de soude.

2. Le cyanure de potassium change la couleur du violet au rouge.

---

(1) *Gaz. chim. ital.*, t. IX, 1879, p. 509; *Moor Chem. News*, t. LXVIII, 1895, p. 295 et t. LXXI, 1895, p. 81.

(2) *Zeitschr. anorg. Chemie*, t. LXXXVI, 1914, p. 88.

(3) *Berl. Berichte*, t. XLVII, 1914, p. 1269.

3. L'ammoniaque, la pyridine et l'éthylène-diamine déterminent une coloration bleue très foncée et tout à fait différente de celle qu'on obtient dans les mêmes conditions avec les sels de nickel NiX^2. L'intensité et la nuance de cette coloration est comparable avec celle des sels des bases cuproammoniques.

4. Le sulfhydrate d'ammonium donne un précipité noir amorphe soluble dans du cyanure de potassium.

On peut démontrer que le précipité bleu qui se forme par addition de NaOH à une solution du corps violet (I) n'est autre chose que l'hydrate Ni(OH) correspondant au nickel monovalent. Pour obtenir ce corps, qui est excessivement altérable à l'air, à l'état pur, nous l'avons lavé à plusieurs reprises dans une atmosphère d'hydrogène jusqu'à ce que les eaux mères ne contiennent plus de soufre.

Le corps ainsi purifié ne contient que les éléments Ni, O et H. Malheureusement il ne peut pas être débarrassé de l'excès d'eau sans décomposition, mais il est néanmoins possible de fixer sa nature chimique.

Par addition de cyanure de potassium le précipité bleu se dissout en donnant un liquide coloré en rouge et contenant le cyanure complexe de Paparogli, ce que nous avons pu vérifier par titration avec une solution d'iode, d'après les indications de MM. Bellucci et Corelli.

D'autre part nous avons traité le précipité bleu de Ni OH par du sulfure de sodium pur. On obtient ainsi un sulfure noir que nous avons lavé soigneusement à l'abri de l'air, et nous avons dosé le nickel et le soufre dans le corps ainsi purifié, mais encore humide. Les résultats de cette analyse correspondaient sensiblement à la formule du sous-sulfure Ni^2S.

L'ensemble de faits précités nous autorise à conclure que nous avons trouvé une méthode nouvelle qui rend accessibles plusieurs dérivés du nickel monovalent.

Nous poursuivons en ce moment l'étude de cette méthode et de ces dérivés.

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Influence catalytique de l'oxyde de cuivre sur la combinaison de l'oxygène et de l'hydrogène.* Note de M. **Jacques Joannis**, présentée par M. H. Le Chatelier.

On sait que le mélange tonnant, $2H^2 + O^2$, bien qu'instable à la température ordinaire, ne s'y combine pas spontanément et qu'à 350° dans le verre la réaction n'est pas encore appréciable (1).

(1) *Comptes rendus*, t. 158, 16 février 1914, p. 501.

Toutefois, dès 300° et même 200°, divers corps permettent une combinaison progressive du mélange. J'ai étudié cette réaction au moyen de l'appareil précédemment décrit [1] qui permet de se rendre compte du phénomène, tout au moins d'une façon qualitative; il montre en effet s'il y a action à une température considérée, si cette action est totale et de plus, au moyen de l'analyse des gaz, de voir, pour les métaux et leurs oxydes, s'il y a oxydation ou réduction préalable, ce qui montre quel est le corps stable en présence du gaz tonnant.

On ne saurait par contre tirer de conclusions de la forme même de la courbe, la vitesse de condensation de la vapeur d'eau formée venant troubler le phénomène.

Le corps était placé dans le vase laboratoire, on y faisait le vide, puis on amenait le thermostat à son régime de température; on introduisait alors le gaz tonnant et l'on notait les dénivellations en fonction du temps.

A 300°, le fer compact (fil de fleuriste soigneusement poli) n'accuse qu'une très faible dénivellation : quelques millimètres en une heure. Après refroidissement on constate que le fer s'est recouvert d'un enduit noir brillant d'oxyde. Il semble que cet oxyde ne soit pas réductible dans ces conditions et ne provoque pas l'oxydation de l'hydrogène.

Au contraire, le cuivre électrolytique compact en fil montre dès 200° une action beaucoup plus marquée : il y a dénivellation plus rapide, là encore un examen postérieur du métal montre qu'il y a eu oxydation; de plus, la comparaison du volume du gaz primitif au volume final et l'analyse de ce dernier montrent qu'il y a eu disparition à la fois d'oxygène et de gaz tonnant; il y a donc ici non seulement oxydation mais aussi combinaison.

A 300°, l'action sur le cuivre est la même, mais beaucoup plus rapide. Là encore il y a oxydation préalable, puis catalyse. Si, sur le même cuivre, on répète plusieurs fois de suite l'expérience, on remarque que, à part la première, toutes les courbes sont presque superposables. Cela tient à ce que la première fois une partie de l'oxygène sert à oxyder le cuivre, mais cette couche d'oxyde diminue considérablement, comme on sait, l'oxydation du cuivre sous-jacent et par la suite c'est cette couche seule d'oxyde qui est en jeu, se réduisant facilement pour s'oxyder plus facilement encore : il en résulte la disparition rapide constatée du gaz tonnant.

Pour bien m'en assurer, je suis parti également d'oxyde de cuivre CuO provenant de la décomposition à 1000° du sulfate, refroidi très lentement à l'air pour éviter la présence du sous-oxyde Cu^2O.

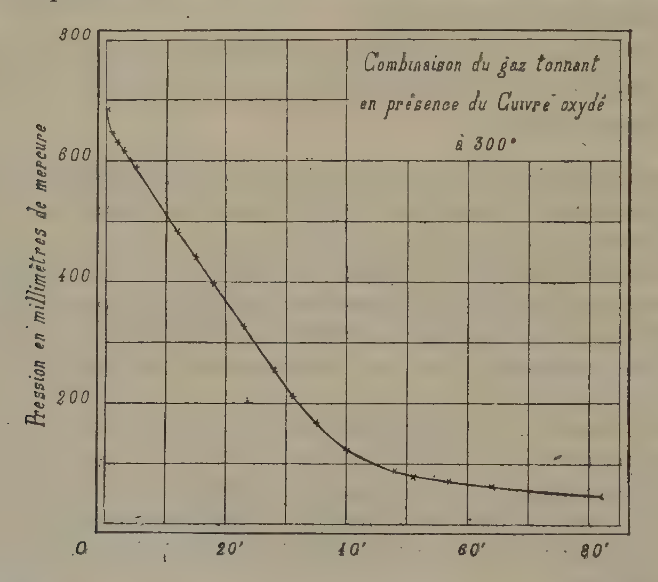
Dans ce cas encore on constate une action assez rapide et de plus l'analyse du gaz résiduel montre qu'il n'y pas eu réduction : le gaz restant a bien encore la composition du gaz tonnant.

---

[1] *Comptes rendus*, t. 158, 15 juin 1914, p. 1801.

Voici dans la figure ci-dessous une des courbes relatives à la catalyse du gaz tonnant par le cuivre compact ayant déjà subi une oxydation dans le mélange tonnant. En abscisses sont portés les temps en minutes et en ordonnées les pressions en millimètres de mercure. Les constantes de l'expérience, poids du cuivre, volume de l'appareil, etc. sont celles indiquées dans la précédente Note.

On voit que, après un début très court où la vitesse diminue, celle-ci prend



très rapidement une valeur fixe pour ne décroître que lorsque la combinaison est très avancée et que la réaction se poursuit jusqu'à combinaison pour ainsi dire totale du gaz tonnant.

On ne saurait attribuer à la forme même de la courbe une trop grande importance : la vitesse de diffusion trop faible de la vapeur entrant en jeu pour perturber le phénomène.

Quoi qu'il en soit de ce qui précède on peut tirer les conclusions suivantes :

1° A 300° le fer compact n'est pas un catalyseur pour le gaz tonnant; il y a seulement formation d'un oxyde qui, dans ces conditions, n'est pas réductible;

2° Le cuivre à 200° comme à 300° est d'abord oxydé par le gaz tonnant : l'oxyde formé est un catalyseur pour le gaz tonnant;

3° L'oxyde de cuivre à 300° provoque la combinaison pour ainsi dire totale du gaz tonnant;

4° La tension de la vapeur d'eau formée semble avoir un grand rôle dans la catalyse.

Il m'a paru intéressant d'étudier ce rôle de la vapeur d'eau et pour cela d'effectuer la catalyse en présence de la vapeur de l'eau formée (tel qu'en tube scellé) : c'est un dispositif de ce genre que j'ai adopté.

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Sur le sulfure de manganèse et le dosage de ce métal.* Note de M. A. **Villiers**, présentée par M. Ch. Moureu.

Lorsqu'on veut séparer le manganèse à l'état de sulfure, ce dernier doit être précipité dans certaines conditions, pour que le lavage et la filtration en soient faciles. Ce sulfure existe sous deux aspects fort différents, rose ou vert. Le sulfure vert, beaucoup plus dense et moins oxydable, se lave avec une extrême rapidité et convient beaucoup mieux que le sulfure rose pour le dosage du manganèse. Mais si la transformation du sulfure rose en sulfure vert s'opère quelquefois, à la suite d'une digestion plus ou moins prolongée, dans beaucoup de cas, elle ne se produit pas.

MM. Raab et Wessely (*Zeit. anal. Ch.*, t. XLII, 1903) ont recommandé de précipiter la liqueur chaude par $(AzH^4)^2S$. On fait digérer le précipité avec un excès d'ammoniaque au bain-marie.

On a bien ainsi du sulfure vert, à une température voisine de 100°; mais l'*addition de l'ammoniaque doit précéder celle du sulfhydrate*, et l'on peut remarquer qu'elle n'est pas toujours nécessaire.

J'ai étudié les conditions dans lesquelles on peut obtenir par précipitation le sulfure vert et les faits que j'ai observés me paraissent intéressants, non seulement au point de vue du dosage du manganèse, mais aussi parce qu'ils fournissent un exemple remarquable des transformations que peuvent subir les précipités, les condensations du sulfure de manganèse se produisant, *en apparence*, dans des conditions différentes de celles des condensations des autres sulfures.

J'ai montré (*Bull. de la Soc. chim.*, 1895) que, tandis que la condensation des précipités de sulfures métalliques est facilitée par l'élévation de température et la présence de sels étrangers dissous dans les liqueurs à précipiter, elle est, au contraire, retardée par l'alcalinité de ces liqueurs. Il semble donc que, pour obtenir le sulfure vert à la température ordinaire, on doive précipiter le sulfure de manganèse en liqueur neutre et saturée

de sels tels que les sels ammoniacaux ou alcalins. Or, dans ces conditions, on obtient, au contraire, un sulfure rose non verdissant, tandis qu'une liqueur neutre et contenant peu de sels étrangers, additionnée d'ammoniaque, donne un sulfure rose qui, au bout d'un temps plus ou moins long, se transforme spontanément, à la température ordinaire, en sulfure vert.

Cette contradiction apparente avec les faits observés sur d'autres sulfures s'explique facilement.

Le sulfure vert est du sulfure à son degré le plus grand de condensation. Sa formation par la transformation du sulfure rose se produit avec dégagement de chaleur et déshydratation. On ne peut le transformer inversement en sulfure rose. Quant à ce dernier, il existe sous plusieurs degrés de condensation. La variété la moins condensée tend à se transformer en sulfure vert; mais elle peut aussi se transformer en un sulfure rose de condensation intermédiaire, qui est stable et ne verdit ni à froid ni à la température du bain-marie.

On peut comparer les sulfures de manganèse aux oxydes de cuivre précipités par un alcali. L'oxyde bleu, hydraté, se transforme rapidement en oxyde noir anhydre qui représente le plus haut degré de condensation; mais j'ai montré qu'on pouvait, par la congélation du liquide dans lequel s'est formé le précipité, obtenir une variété d'oxyde hydraté, généralement cristallisé, d'un degré de condensation intermédiaire entre celui de l'hydrate gélatineux et de l'oxyde noir, et ne se transformant pas, sinon après plusieurs années, en oxyde noir, après fusion de la glace. La variété de sulfure de manganèse rose stable peut être rapprochée de cette dernière.

La variété la moins condensée se transforme en sulfure rose stable, d'après les lois ordinaires, et l'on obtiendra une séparation nette du manganèse, si l'on opère sur une liqueur aussi peu alcaline que possible et contenant une forte proportion de sels étrangers. C'est dans ces conditions qu'on doit se placer, si l'on ne cherche pas à former le sulfure vert (toujours préférable pour les séparations, quel que soit le degré de condensation du sulfure rose). Mais si l'on veut obtenir à froid le sulfure vert, il faut empêcher la variété stable de sulfure rose de se former, en évitant la présence de sels étrangers, c'est-à-dire en chassant la majeure partie de l'acide en excès, dont la neutralisation ultérieure par l'ammoniaque donnerait un sel ammoniacal, et en alcalinisant par l'ammoniaque la liqueur diluée, la quantité d'ammoniaque étant en raison des sels étrangers contenus dans la liqueur. Si l'on ne rendait la liqueur ammoniacale qu'après avoir précipité par le sulfhydrate, on aurait toujours à froid du sulfure

rose. Ce n'est qu'en l'absence de sels étrangers et en liqueur neutre étendue que, sans addition préalable d'ammoniaque, on obtiendra à froid du sulfure verdissable.

En faisant, au contraire, la précipitation de la liqueur à une température voisine de 100°, et en laissant digérer au bain-marie, on obtiendra toujours du sulfure vert, si l'on ajoute de l'ammoniaque dans la liqueur chaude avant de verser le sulfhydrate. Il est à remarquer que, vers 100°, cette addition d'ammoniaque sera inutile, en l'absence de sels étrangers, ou en présence de très grandes quantités de ces derniers, et que, la présence de quantités moyennes de sels étrangers rend au contraire possible, en l'absence de l'ammoniaque la formation de sulfure rose, stable même à 100°. On peut faire, pour la précipitation à 100°, la même remarque que pour la température ordinaire, sur l'ordre dans lequel on doit faire l'addition de l'ammoniaque et du sulfhydrate d'ammoniaque.

En tenant compte de ces observations, on pourra toujours obtenir le sulfure de manganèse, soit à froid, soit à chaud, sous la forme d'un précipité vert, très dense, quelquefois même sous la forme de cristaux vert foncé, presque noirs, brillants, visibles à l'œil nu.

Les résultats précédents ont été vérifiés sur un grand nombre d'essais. Je ne citerai que le suivant, qui montre nettement la différence des résultats obtenus, à froid et à chaud, suivant l'ordre dans lequel on verse l'ammoniaque et le sulfhydrate :

5^{cm^3} d'une solution au $\frac{1}{10}$ de $SO^4Mn + 5^{cm^3}$ AzH^4Cl au $\frac{1}{10} + 70^{cm^3}$ d'eau sont additionnés de 5^{cm^3} de $(AzH^4)^2S$.

La précipitation étant faite à froid (20°-24°) ou vers 100°, le précipité reste rose; il en est de même si l'on ajoute 10^{cm^3} d'ammoniaque après le sulfhydrate.

Dans le même mélange, on ajoute 10^{cm^3} d'ammoniaque avant le sulfhydrate :

A froid (20°-23°), précipité gris après 5 minutes, verdâtre après 10 minutes, vert après 20 minutes, complètement transformé en 45 minutes.

A chaud, vers 100°, le précipité verdit de suite, et la transformation est terminée en 7 à 8 minutes.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur quelques hydrogénations par le sodammonium : carbures d'hydrogène.* Note de MM. **P. Lebeau** et **M. Picon**, présentée par M. A. Haller.

Nous avons étendu à un certain nombre d'hydrocarbures, le procédé d'hydrogénation par le sodammonium dont nous avons antérieurement montré l'application à la préparation du tétrahydrure de naphtaline pur [1]. Le dispositif que nous avons utilisé dans ces diverses opérations est identique à celui qui nous a servi pour l'obtention de ce dernier produit.

Tétrahydrure d'acénaphtène $C^{12}H^{14}$. — Lorsqu'après avoir fait réagir le sodammonium sur l'acénaphtène, on laisse partir le gaz ammoniac, on obtient, en épuisant par l'éther et après départ de ce dernier dissolvant, un liquide parfaitement incolore. Soumis à la distillation, il donne, dans les proportions des $\frac{9}{10}$ de son poids, un carbure répondant à la formule $C^{12}H^{14}$ et dont le point d'ébullition est 251°-252° sous la pression normale.

Bamberger et Lodter [2] ont décrit un tétrahydrure d'acénaphtène bouillant à 249°,5 sous 719^{mm} de pression. D'autre part, Sabatier et Senderens [3] ont donné comme point d'ébullition + 254°.

Par refroidissement ce composé se prend en une masse cristalline fusible à + 12°.

Dihydrure d'anthracène $C^{14}H^{12}$. — Dans la préparation du dihydrure d'anthracène, on substitue à l'éther la benzine pure bien desséchée pour la reprise de la masse après départ de l'ammoniac. La solution benzénique est totalement incolore et elle abandonne par évaporation au bain-marie un produit cristallisé blanc. Ce dernier, après un séjour de 24 heures dans le vide, a comme point de fusion 107°. Il bout à 313° sous la pression normale. Il passe entièrement à cette température sans donner de produits de condensation. Le produit distillé fond encore à 107°. Les combustions qui ont été faites établissent qu'on se trouve en présence du dihydrure d'anthracène $C^{14}H^{12}$. Græbe [4] avait déjà trouvé les mêmes constantes physiques alors que Bamberger et Lodter [5] avaient admis 108°,5 comme point de fusion.

Tétrahydrure de phénanthrène $C^{14}H^{14}$. — Le phénanthrène a été purifié en suivant les indications données par M. Breteau [6]. Le mélange résultant de la réaction

---

(1) P. Lebeau et M. Picon, *Comptes rendus*, t. 158, 1914, p. 1514.

(2) Bamberger et Lodter, *Berichte der deutsch. chem. Gesellschaft*, t. XX, 1887, p. 3077.

(3) Sabatier et Senderens, *Comptes rendus*, t. 132, 1901, p. 1257.

(4) Græbe, *Liebig's Annalen*, Supplément 7, 1870, p. 265.

(5) Bamberger et Lodter, *Berichte der deutsch. chem. Gesellschaft*, t. XX, 1887, p. 3076.

(6) Breteau, *Thèse doctorat ès sciences*. Paris, Gauthier-Villars; 1911.

est épuisé par l'éther comme dans le cas du tétrahydrure de naphtaline. La solution éthérée fournit après distillation un produit bouillant à 310° et une petite quantité ($\frac{1}{15}$ environ du produit total) de carbure condensé passant entre 310° et 330°. Les résultats analytiques correspondent au tétrahydrure $C^{14}H^{14}$. Nous rappellerons que M. Breteau, en faisant agir le calcium en présence du gaz ammoniac et de l'alcool sur le phénanthrène, a préparé également un tétrahydrure ayant le même point d'ébullition.

Tétrahydrure de diphényle $C^{12}H^{14}$. — L'hydrogénation du diphényle ne présente aucune difficulté particulière; elle a lieu avec production de tétrahydrure et d'une très petite quantité ($\frac{1}{20}$ environ) de produit condensé. Le point d'ébullition du tétrahydrure ainsi préparé est 243°. D'autres méthodes d'hydrogénation fournissent avec le diphényle, du phénylcyclohexane et du dicyclohexyle, alors que seuls, Bamberger et Lodter [1] ont obtenu un tétrahydrure en faisant réagir le sodium sur le diphényle en présence d'alcool amylique. Le produit qu'ils ont décrit, bouillait à 244°,8 sous 716^{mm} de pression. Son existence paraît avoir été mise en doute par Richter. Le tétrahydrure que nous avons préparé pourrait être identique à celui indiqué par les auteurs précédemment cités.

Cette fixation de 4^{at} d'hydrogène sur le diphényle montre que si un seul des noyaux est attaqué, il ne sature que deux de ses liaisons éthyléniques sur trois, ou bien encore il faut admettre l'égale répartition de l'hydrogène sur chacun des noyaux, considérés comme équivalents.

Dihydrure de stilbène ou dibenzyle $C^{14}H^{14}$. — Sous l'action du sodammonium, le stilbène se transforme intégralement en dibenzyle. On obtient immédiatement un produit pur fondant à 51°,3 et distillant sans résidu à 283°. Cannizzaro et Rossi [2] ont donné comme point de fusion 51°,5 à 52°,5 et comme point d'ébullition 284°.

Dans les divers exemples d'hydrogénation que nous venons de citer, il se produit toujours, en même temps que le dérivé hydrogéné du carbure considéré, de l'amidure de sodium qui reste complètement inaltéré sous forme d'une poudre cristalline blanche ou faiblement colorée. Le nombre des atomes de sodium utilisé correspond au nombre d'atomes d'hydrogène fixé. La réaction peut facilement être mise en équation, et l'hydrogénation de l'anthracène par exemple sera ainsi représentée :

$$C^{14}H^{10} + (NH^3Na)^2 = C^{14}H^{12} + 2\,NH^2Na.$$

A côté de ces résultats positifs, nous signalons l'inactivité de notre réactif hydrogénant vis-à-vis de l'amylène, des carbures benzéniques (benzine, toluène, cymène). En ce qui concerne le cumène, nous avons

---

(1) Bamberger et Lodter, *Berichte der deutsch. chem. Gesellschaft*, t. XX, 1887, p. 3073.

(2) Cannizzaro et Rossi, *Liebig's Annalen*, t. CXXI, 1862, p. 250.

remarqué que le produit commercial distillant entre 160° et 170° contenait une portion réagissant sur le sodammonium. Le terpinène, le terpinolène, le carvène, le térébène, le pinène α et le menthène restent également sans action dans les conditions expérimentales où nous nous sommes placés.

Pour d'autres carbures, et en particulier pour le fluorène et l'indène, on observe, au lieu d'une hydrogénation, la formation de composés sodés. Certains noyaux hétérocycliques sont également susceptibles de réagir soit en s'hydrogénant, soit en fournissant des dérivés sodés. Nous poursuivons l'étude de ces diverses réactions.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Passage de l'éther oxalacétique aux dérivés de l'α-pyrone.* Note de M. **H. Gault**, présentée par M. Haller.

J'ai montré [1] que, d'une manière générale, les éthers des acides et diacides α-cétoniques se cyclisent avec une extrême facilité, en particulier sous l'influence de l'éthylate de sodium, en fournissant des α-cétolactones stables. J'ai cherché à résoudre le problème inverse en déterminant dans quelles conditions la chaîne cétolactonique est susceptible de s'ouvrir.

Cette étude a déjà été faite pour l'acide cétovalérolactone-carbonique, lactone correspondant à l'acide pyruvique. Wolff [2] a montré en particulier que, sous l'influence de l'acide chlorhydrique à 120°, la chaîne lactonique s'ouvre et qu'il se forme de l'acide pyrotartrique par hydrolyse et départ d'anhydride carbonique : cette réaction permet précisément de se rendre compte du mécanisme de la transformation de l'acide pyruvique en acide pyrotartrique.

J'ai été amené à étendre cette réaction d'une part à la cétolactone correspondant à l'éther oxalique, c'est-à-dire à la lactone oxalocitrique; d'autre part aux diverses cétolactones dont j'ai indiqué la préparation. Les résultats qui forment l'objet de cette Note sont uniquement relatifs à l'ouverture de la chaîne de la lactone oxalocitrique sous l'influence de l'acide chlorhydrique à *température d'ébullition.* Ces résultats diffèrent, en effet, suivant la nature des agents de dédoublement employés, mais aussi suivant la température à laquelle on les fait agir.

(1) *Comptes rendus*, t. 157, p. 135 et suiv.
(2) *Lieb. Ann.*, t. CCCXVII, p. 25.

Lorsqu'on traite la lactone oxalocitrique, obtenue par exemple à partir de l'éther oxalacétique par la méthode de Claisen ([1]), par un excès d'acide chlorhydrique à 50 pour 100 ou mieux d'acide concentré à l'ébullition, elle se dissout progressivement en donnant une solution fortement colorée, en même temps qu'il se dégage du chlorure d'éthyle et, d'autre part, de l'anhydride carbonique pur dans la proportion de 2^{mol} d'acide carbonique pour 2^{mol} de lactone. Si, après filtration des résines et épuisement à l'éther de la lactone n'ayant pas réagi, on concentre très fortement au bain-marie dans le vide, on observe par refroidissement le dépôt d'une quantité notable d'un produit acide, peu soluble dans l'eau à froid où l'on peut le faire recristalliser, après décoloration au noir animal, en très beaux prismes incolores, fondant à 228° (non corrigé). L'analyse de ce composé m'a conduit à lui attribuer la formule $C^6H^4O^4$.

En évaporant à siccité les eaux mères séparées des cristaux, on obtient un produit visqueux, d'où l'on peut encore isoler une certaine quantité de l'acide précédent. L'éthérification par l'alcool éthylique du résidu brut obtenu fournit, à côté de produits acides, un liquide neutre qui, par distillation sous 18^{mm}, peut être fractionné en trois portions, l'une peu importante, bouillant entre 80°-90°, les deux autres passant, sans qu'il soit possible d'ailleurs d'obtenir de point d'ébullition défini, entre 160°-180° et 200°-220°. En saponifiant successivement ces trois fractions, j'ai pu caractériser, dans la première, l'acide oxalique; dans la deuxième, un mélange d'acide tricarballylique et d'acide $C^6H^4O^4$, et, dans la troisième, un mélange de ce dernier acide avec un produit chloré que je ne suis pas parvenu à isoler jusqu'à présent.

D'autre part, l'acide $C^6H^4O^4$ qui se forme aux divers stades de ces recherches fournit par éthérification un éther cristallisé fondant à 59° et, en me basant sur ces diverses observations, j'ai été amené à lui attribuer la formule d'un acide 1.2-pyrone-6-carbonique (acide coumaline-6-carbonique); le mécanisme de sa formation à partir de la lactone oxalocitrique est simple : l'acide chlorhydrique ouvre la chaîne lactonique en conduisant par saponification, élimination de 2^{mol} d'anhydride carbonique et déshydratation, à l'acide oxalcrotonique; or on sait, d'après les recherches de Lapworth ([2]), que l'acide oxalcrotonique se cyclise, précisément dans ces conditions, en donnant naissance à l'acide 1.2-pyrone-6-carbonique. La réaction est donc, dans ce cas, tout à fait différente de celle qu'on observe

---

([1]) *D. ch. Ges.*, t. XXIV, p. 124.

([2]) *Ch. Soc.*, t. LXXIX, p. 1276.

pour l'acide cétovalérolactone-carbonique :

$$\begin{array}{c} CH^2-COOC^2H^5 \\ | \\ COOC^2H^5-C-O\diagdown \\ \qquad | \qquad\quad O \\ C=C-OH \\ | \\ COOC^2H^5 \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} CH^2-COOH \\ | \\ COOH-C-OH \\ | \qquad\quad OH \\ C=C-COOH \\ | \\ COOH \end{array}$$

$$\rightarrow CH\begin{array}{l} \diagup CH-CO\diagdown \\ \qquad\qquad\qquad O \\ \diagdown CH=C\diagup-COOH \end{array}$$

J'ai vérifié cette constitution en préparant directement l'acide 1.2-pyrone-6-carbonique par la méthode de Lapworth ([1]), c'est-à-dire par action directe de l'acide oxalcrotonique. Le mélange des deux acides fond au même point (fus. 228°) que chacun d'entre eux en particulier.

L'acide 1.2-pyrone-6-carbonique prend aussi naissance par saponification chlorhydrique d'un éther solide que j'ai obtenu ([2]), mais jusqu'à présent dans une série unique d'opérations, au cours de la préparation de l'éther oxalacétique. Cet éther, comme me l'a montré l'analyse et d'autre part la transformation que je viens d'indiquer, peut être considéré comme répondant à la constitution d'un éther 1.2-pyrone-4.5.6-tricarbonique :

$$\begin{array}{l} COOC^2H^5-C\begin{array}{l}\diagup CH-CO\diagdown \\ \qquad\qquad\qquad O \\ \diagdown \end{array} \\ COOC^2H^5-C=C\diagup-COOC^2H^5 \end{array}$$

Il résulte de ce qui précède, qu'à température d'ébullition, l'acide chlorhydrique concentré réagit sur la lactone oxalocitrique en la transformant d'une manière prépondérante en acide 1.2-pyrone-6-carbonique (rendement : 40 pour 100). Cette réaction n'est d'ailleurs pas unique.

La présence d'acide oxalique tiendrait à faire admettre un dédoublement de la lactone en acide oxalique d'une part, et acide citrique ou acide aconitique ([3]) d'autre part, mais je n'ai pu jusqu'à présent vérifier la formation réelle de l'un ou l'autre de ces acides. Il est probable, par contre, que la formation de ce dérivé chloré ([4]), que je ne suis pas parvenu à séparer, se rattache étroitement à cette élimination d'acide oxalique.

---

(1) *Ch. Soc.*, t. LXXIX, p. 1276.
(2) *Comptes rendus*, t. 158, p. 714.
(3) *D. ch. Ges.*, t. XXIV, p. 726.
(4) *Comptes rendus*, t. 157, p. 136.

La présence d'une petite quantité d'acide tricarballylique dans les résidus de la réaction permet enfin de conclure à une hydrolyse de la lactone tout à fait analogue à celle qu'on observe pour l'acide cétovalérolactonecarbonique ([1]) et qu'il faut rapprocher de l'alcoolyse signalée dans une Communication récente ([2]).

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur des allylcyclohexanols et méthylallylcyclohexanols, propyl- et méthylpropylcyclohexanones et cyclohexanols.* Note ([3]) de M. **R. Cornubert**, présentée par M. A. Haller.

Dans une précédente Note ([4]) on a décrit les allyl- et allylméthylcyclohexanones que la méthode de M. Haller, à l'amidure, permet de préparer à partir de la cyclohexanone et des monométhylcyclohexanones. [Ces quatre cétones ont été préparées par oxydation par le mélange chromique des cyclohexanols correspondants obtenus par la méthode de M. Brochet ([5])].

A partir de ces cétones on peut préparer des produits de réduction : allylcyclohexanols, et des produits d'hydrogénation : propylcyclohexanones. En réduisant ces dernières on a engendré des propylcyclohexanols.

Les cyclohexanols ont été obtenus en traitant les cétones correspondantes par le sodium et l'alcool absolu. La transformation des allylcyclohexanones en propylcyclohexanones a été effectuée catalytiquement par la méthode de M. Brochet ([5]), c'est-à-dire en présence de nickel.

([1]) *Lieb. Ann.*, t. CCCXVII, p. 25.
([2]) *Comptes rendus*, t. 158, p. 633.
([3]) Présentée dans la séance du 29 juin 1914.
([4]) *Comptes rendus*, t. 158, 1914, p. 1900.
([5]) *Comptes rendus*, t. 158, 1914, p. 1351.

1° *Allylcyclohexanols et allylméthylcyclohexanols.*

Alcool.	Formule.	Éb corr.			Liquide.	Odeur.	Phényluréthane.	
Tétrallylcyclohexanol [1].........	(*a*)	184°-185°	24mm	liquides incolores	assez visqueux	forte et peu agréable	n'en donne pas	
α-méthyl-α'-allylcyclohexanol [2].	(*b*)	105	15		mobile	de menthol	liq. très visqueux	
α-méthyltriallylcyclohexanol......	(*c*)	160-161	15		très visqueux	assez agréable	n'en donne pas	
β-méthyl-α-allylcyclohexanol [3]..	(*d*)	110-112	19		mobile	de menthol	liq. très visqueux	
β-méthyltétrallylcyclohexanol . ..	(*e*)	192-193	21		assez mobile	peu agréable	n'en donne pas	
γ-méthyl-α-allylcyclohexanol	(*f*)	108	17		légèrement visqueux	de menthol	fines aiguilles groupées en houppes	F : 98°-99°
γ-méthyltétrallylcyclohexanol.....	(*g*)	173-174	17		légèrement visqueux	peu agréable	n'en donne pas	

(*a*) $\overline{CH^2 - CH^2 - CH^2 - C(C^3H^5)^2 - CHOH - C(C^3H^5)^2}$.

(*b*) $\overline{CH^2 - CH^2 - CH^2 - CH(CH^3) - CHOH - CH(C^3H^5)}$.

(*c*) $\overline{CH^2 - CH^2 - CH^2 - C(CH^3)(C^3H^5) - CHOH - C(C^3H^5)^2}$.

(*d*) $\overline{CH^2 - CH^2 - CH(CH^3) - CH^2 - CHOH - CH(C^3H^5)}$.

(*e*) $\overline{CH^2 - CH^2 - CH(CH^3) - C(C^3H^5)^2 - CHOH - C(C^3H^5)^2}$.

(*f*) $\overline{CH^2 - CH(CH^3) - CH^2 - CH^2 - CHOH - CH(C^3H^5)}$.

(*g*) $\overline{CH^2 - CH(CH^3) - CH^2 - C(C^3H^5)^2 - CHOH - C(C^3H^5)^2}$.

---

(1) Ce corps a déjà été signalé par M. Haller : *Comptes rendus*, t. 156, 1913, p. 1199.

(2) Les constantes de ces corps seront publiées ultérieurement.

(3) Ou peut-être $\overline{CH^2 - CH^2 - CH(CH^3) - CH(C^3H^5) - CHOH - CH^2}$.

2° *Propylcyclohexanones et propylméthylcyclohexanones et cyclohexanols.*

Cétone.	Formule.	Propriétés.		Oxime. Cristallise en	F.	Odeur.
Tétrapropylcyclohexanone........	(*a*)	Prismes fondant à 43°		Ne donne pas d'oxime.		
α-méthyl-α′-propylcyclohexanone....	(*b*)	Liq. incol., mob., od. de menthone	Éb$^{765}_{corr.}$ 213°,5	tables	70°	menthe sauvage
α-méthyltripropylcyclohexanone....,	(*c*)	Liq. incol., mob., od. peu agréable	Éb$^{14}_{corr.}$ 152	Ne donne pas d'oxime.		
β-méthyl-α-propylcyclohexanone (¹).	(*d*)	Liq. incol., mob., od. de menthone	Éb$^{765}_{corr.}$ 217	aiguilles groupées	78°-82°	pavot
β-méthyltétrapropylcyclohexanone..	(*e*)	Liq. inc., tr. visq., od. forte et désagr.	Éb$^{19}_{corr.}$ 181	Ne donne pas d'oxime.		
γ-méthyl-α-propylcyclohexanone....	(*f*)	Liq. incol., mob., odeur de menthone	Éb$^{750}_{corr.}$ 217	fines aig. groupées en houpp.	67°-68°	pavot
γ-méthyltétrapropylcyclohexanone ..	(*g*)	Prismes fondant à 49°		Ne donne pas d'oxime.		

(*a*) $\overline{-CH^2-CH^2-CH^2-C(C^3H^7)^2-CO-C(C^3H^7)^2}$.

(*b*) $\overline{-CH^2-CH^2-CH^2-CH(CH^3)-CO-CH(C^3H^7)}$.

(*c*) $\overline{-CH^2-CH^2-CH^2-C(CH^3)(C^3H^7)-CO-C(C^3H^7)^2}$.

(*d*) $\overline{-CH^2-CH^2-CH(CH^3)-CH^2-CO-CH(C^3H^7)}$.

(*e*) $\overline{-CH^2-CH^2-CH(CH^3)-C(C^3H^7)^2-CO-C(C^3H^7)^2}$.

(*f*) $\overline{-CH^2-CH(CH^3)-CH^2-CH^2-CO-CH(C^3H^7)}$.

(*g*) $\overline{-CH^2-CH(CH^3)-CH^2-C(C^3H^7)^2-CO-C(C^3H^7)^2}$.

Les dérivés monométhylés et monopropylés sont des isomères de la menthone.

Par réduction de toutes ces cétones au sodium et à l'alcool, on obtient les cyclohexanols correspondants.

(¹) Ou peut-être $\overline{-CH^2-CH^2-CH(CH^3)-CH(C^3H^7)-CO-CH^2}$

2° *Propylcyclohexanones et propylméthylcyclohexanones et cyclohexanols* (suite).

Alcool.	Formule.	Éb. corr.		Liquide.	Odeur.	Phényluréthane.
Tétrapropylcyclohexanol..........	(*a*)	188° 25mm	Liquides incolores.	très visqueux	assez agréable	N'en donne pas.
α-méthyl-α-propylcyclohexanol....	(*b*)	115 25		mobile	de menthol	Liquide très visqueux.
α-méthyltripropylcyclohexanol.....	(*c*)	173 27		très visqueux	assez agréable	N'en donne pas.
β-méthyl-α-propylcyclohexanol (1).	(*d*)	107°-108° 17		assez mobile	de menthol	Liquide très visqueux.
β-méthyltétrapropylcyclohexanol...	(*e*)	185 18		visqueux	peu agréable	N'en donne pas.
γ-méthyl-α-propylcyclohexanol....	(*f*)	112 18		légèrement visqueux	de menthol	Liquide très visqueux.
γ-méthyltétrapropylcyclohexanol...	(*g*)	178 16		très visqueux	peu agréable	N'en donne pas.

(*a*) $CH^2 - CH^2 - CH^2 - C(C^3H^7)^2 - CHOH - C(C^3H^7)^2$ (cycle)

(*b*) $CH^2 - CH^2 - CH^2 - CH(CH^3) - CHOH - CH(C^3H^7)$. (cycle)

(*c*) $CH^2 - CH^2 - CH^2 - CH(CH^3)(C^3H^7) - CHOH - C(C^3H^7)^2$. (cycle)

(*d*) $CH^2 - CH^2 - CH(CH^3) - CH^2 - CHOH - CH(C^3H^7)$. (cycle)

(*e*) $CH^2 - CH^2 - CH(CH^3) - C(C^3H^7)^2 - CHOH - C(C^3H^7)^2$. (cycle)

(*f*) $CH^2 - CH(CH^3) - CH^2 - CH^2 - CHOH - CH(C^3H^7)$. (cycle)

(*g*) $CH^2 - CH(CH^3) - CH^2 - C(C^3H^7)^2 - CHOH - C(C^3H^7)^2$. (cycle)

Les dérivés monométhylés et monopropylés sont des isomères des menthols.

Les hydrogénations catalytiques ont été effectuées en dissolvant la cétone allylée (40g) dans 200cm³ d'alcool en présence de nickel actif (10g ou 20g) à la température de 60° environ *et sous la pression atmosphérique*. La durée de l'opération dépend de l'activité du catalyseur, du nombre des liaisons doubles et probablement aussi de la constitution de la molécule.

---

(1) Ou peut-être $CH^2 - CH^2 - CH(CH^3) - CH(C^3H^7) - CHOH - CH^2$. (cycle)

Pour les dérivés monoallylés, l'hydrogénation a été complète en 2 à 3 heures, pour les autres en 5 à 6 heures.

Ces essais n'ont pas été effectués seulement dans le but de préparer les dérivés propylés qu'on vient de décrire, mais encore avec le dessein de vérifier si les hydrogénations de corps isomères ou infiniment voisins suivent une même loi pour un même catalyseur et si l'hydrogénation conserve la même allure pour des corps isomères et pour des catalyseurs différents. Malheureusement, ces recherches systématiques n'ont pu être effectuées que d'une façon très incomplète, *car un catalyseur donné peut provoquer l'hydrogénation d'un corps et être sans action pour une autre substance.* Ainsi le nickel, qui a permis l'hydrogénation de la β-méthylmonoallyl- et de la β-méthyltétrallylcyclohexanone, s'est montré inactif vis-à-vis de la γ-méthyl-α-allylcyclohexanone et a permis d'effectuer l'hydrogénation de la γ-méthyltétrallylcyclohexanone. En ce qui concerne son action sur la β-méthyltétrallylcyclohexanone, il y a lieu de remarquer que l'hydrogénation s'est arrêtée lorsque 85 pour 100 de la quantité théorique d'hydrogène ont été fixés. L'addition d'un nouveau catalyseur, après séparation du premier, a permis de terminer la réaction.

De toutes ces expériences il résulte :

1° Que les catalyseurs semblent être caractérisés par une action sélective qui se manifeste par leur faculté à ne pas hydrogéner certains corps ou à en hydrogéner d'autres [1];

2° Que pour des corps différents, mais isomères et de constitution très voisine, il n'existe aucune loi générale représentant mathématiquement l'absorption de l'hydrogène en fonction du temps; pour les dérivés polyallylés, certains nickels provoquent la saturation rapide d'*une ou deux* liaisons doubles et la saturation plus lente des autres, d'autres nickels saturent toutes les liaisons éthyléniques sans qu'il soit possible d'observer de phénomènes de ce genre;

3° Que, pour un même corps, l'action des catalyseurs *actifs* peut être également différente;

4° Que la méthode de M. Brochet permet de transformer des cétones incomplètes en *cétones saturées ;*

5° Que les propylcyclohexanones peuvent être obtenues avec un rendement très bon par hydrogénation des allylcyclohexanones correspondantes, tandis que l'alcoylation directe à l'amidure et à l'iodure de propyle ne

---

(1) Ce résultat a déjà été observé par M. Brochet.

permettrait pas de dépasser la monopropylation. De plus, le rendement en dérivé monopropylé serait très mauvais, voire même nul.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèses au moyen des dérivés organométalliques mixtes du zinc. Cétones γ-chlorées et produits d'hydrolyse correspondants.* Note de M. **Henri Wohlgemuth**, présentée par M. A. Haller.

On ne connaît encore qu'un très petit nombre de termes parmi les cétones γ-halogénées et les réactions qui ont servi à les obtenir ne sauraient facilement être généralisées [1]. L'emploi des dérivés organométalliques mixtes du zinc de M. E.-E. Blaise conduit, au contraire, à une méthode très générale. Si l'on part d'un chlorure d'acide γ-halogéné, on obtiendra une cétone γ-halogénée d'après la réaction suivante :

$$- CHX.CH^2.CH^2.CO\,Cl + I\,Zn\,R = Zn\begin{cases} I \\ Cl \end{cases} + - CHX.CH^2.CH^2.CO.R.$$

Dans cette formule générale, R peut représenter un radical carboné monovalent quelconque, acyclique ou cyclique, et, de plus, l'halogène X peut être en principe le chlore, le brome ou l'iode. Enfin on fera varier le degré de cette fonction et aussi la nature du radical halogéné en partant de différents acides γ-halogénés.

J'ai utilisé, pour obtenir les cétones γ-chlorées, deux acides : l'acide γ-chlorobutyrique et l'acide γ-chloro-*n*-valérique, étudiés dans une Note précédente; accessoirement, l'acide γ-bromo-*n*-valérique m'a permis de préparer une cétone γ-bromée.

La condensation des chlorures des acides γ-chlorés précédents avec l'iodure de zinc-éthyle, effectuée à 0°, ne fournit les cétones chlorées qu'avec un très faible rendement (10 à 15 pour 100). Il se forme des produits goudronneux, résultant d'une condensation plus avancée, et, parmi eux, j'ai pu isoler des éthers γ-chlorés d'alcools tertiaires, tels que :

$$CH^2Cl.CH^2.CH^2.C(C^2H^5)^2O.CO.CH^2.CH^2.CH^2Cl,$$

liquide bouillant à 172°-174° sous 17^{mm}. Cette réaction anormale est à rapprocher de celle que fournissent, dans ces conditions, les chlorures d'acides α-chlorés [2].

---

[1] Voir : γ-bromopropylméthylcétone, Lipp, *Berichte*, t. XXII, 1889, p. 1196; ω-bromopropylphénylcétone, W.-H. Perkin, *Chem. Soc.*, t. XLVII, 1885, p. 842.

[2] E.-E. Blaise, *Bull. Soc. chim.*, 4e série, t. IX. Conférence du 18 mars 1911.

On obtient, au contraire, les cétones γ-chlorées avec un rendement égal ou supérieur à 70 pour 100 en effectuant la condensation avec C^2H^5ZnI entre −15° et −20°. γ-Chloro-*n*-butyl-éthylcétone, $Éb_{13} = 79°$, semicarbazone, F. 129°-129°,5; γ-chloropropyl-éthylcétone, $Éb_{17} = 80°$-80°,5, semicarbazone, F. 118°; *p*-nitrophénylhydrazone, très altérable, F. 106°-107°; γ-bromo-*n*-butyl-éthylcétone, $Éb_{11} = 88°$-89°, semicarbazone, F. 142° (déc.). Ces cétones sont stables, la cétone bromée moins que les cétones chlorées; au cours de la distillation, elles prennent fréquemment des colorations assez intenses au début et vers la fin, sans paraître subir la plus légère altération. Les *p*-nitrophénylhydrazones correspondantes sont le plus souvent huileuses, et les semicarbazones, bien cristallisées, s'altèrent à la longue.

J'ai préparé également, à partir des mêmes acides γ-chlorés, deux cétones à radical non chloré cyclique, en employant les bromures de zinc-aryles.

La condensation, dans ce cas, s'effectue à 0°. Les cétones obtenues sont difficiles à isoler pures et ne peuvent l'être que par l'intermédiaire de leur semicarbazones : en lavant simplement celles-ci à l'éther de pétrole, on élimine les impuretés (diphényle, ditolyle) provenant de la préparation des bromures de zinc-aryles. Les cétones chlorées sont ensuite régénérées par l'action de HCl concentré et tiède. Ces cétones arylées s'altèrent légèrement quand on les distille dans le vide. γ-Chloro-*n*-butylphénylcétone, liquide, $Éb_{15} = 155°$-156°, semicarbazone, paillettes brillantes, F. 123°; γ-chloropropyl-*p*-tolylcétone, feuillets blancs très légers, F. 33°,5, semicarbazone, F. 186°.

Les cétones γ-chlorées acycliques se laissent facilement hydrolyser, par ébullition avec 10 fois leur poids d'eau, en se transformant en cétones-alcools γ correspondantes. Pour les isoler, on extrait à l'éther, après saturation au moyen de CO^3K^2 solide. Les cétones-alcools γ sont caractérisées par leur extrême tendance à se déshydrater en donnant des combinaisons α, β-dihydrofuraniques [1].

$$\begin{matrix} CH^2 - CH^2 \\ -CHOH \quad CO-R \end{matrix} \rightarrow \begin{matrix} CH^2 - CH \\ -CH \quad \overset{\|}{C}-R \\ OH \quad OH \end{matrix} \rightarrow \begin{matrix} CH^2 - CH \\ -CH \quad \overset{\|}{C}-R \\ O \end{matrix}$$

Ces anhydrides ou alcoyldihydrofuranes s'obtiennent par distillation des cétones-alcools γ sous la pression atmosphérique (Lipp, *Berichte*, t. XXII, p. 1199); ils s'altèrent rapidement, par suite, vraisemblablement, d'une

[1] Voir : méthyldéhydropentone, Marshall et Perkin, *Chem. Soc.*, t. LIX, 1891, p. 880.

polymérisation. Leur formation ne peut être évitée dans la distillation des cétones-alcools γ sous pression réduite et il est, par suite, difficile d'isoler ces cétones-alcools rigoureusement pures. γ-Oxy-*n*-butyl-éthylcétone, liquide incolore, huileux, $Éb_{11} = 86°,5$, anhydride, $Éb = 122°-123°$, semicarbazone, F. 91°, phényluréthane, F. 79°. γ-Oxypropyl-éthylcétone, $Éb_{21} = 115°-116°$, anhydride, $Éb = 109°-110°$, phényluréthane, F. 84°.

On passe très aisément des cétones-alcools γ aux γ-glycols correspondants par réduction à l'aide de l'amalgame de sodium à 4 pour 100; huiles incolores incristallisables à — 20°, les glycols se transforment intégralement, par ébullition, avec H^2SO^4 aqueux à 33 pour 100, en oxydes de tétraméthylène ou alcoyltétrahydrofuranes. Ces oxydes, à point d'ébullition peu élevés, sont des composés très stables. Hexanediol-1.4, $Éb_{18,5} = 134°-135°$; diéther acétique, liquide mobile, $Éb_{14} = 122°$; diphényluréthane, F. 82°; oxyde (α-éthyltétrahydrofurane) $Éb_{770} = 107°-108$. Heptanediol-2.5, $Éb_{18,4} = 132°$; diphényluréthane, F. 147°, oxyde (α-éthyl-α'-méthyltétrahydrofurane), $Éb = 117°-118°$.

Certaines réactions de cyclisation intéressantes avaient été déjà signalées à propos des cétones-alcools γ. Lipp (*Berichte*, t. XXII, p. 1209) indique que la phénylhydrazine réagit à froid sur l'alcool acétopropylique $CH^3CO.CH^2.CH^2.CH^2OH$ en conduisant à un composé cyclique de formule suivante :

```
          CH².CH²
CH³.C<           >CH²
     \\         /
      N  —  N.C⁶H⁵
```

En répétant la même réaction, à froid, avec la γ-oxy-*n*-butyléthylcétone, j'ai obtenu une huile qui constitue la phénylhydrazone normale, non cyclisée, ainsi que le prouve l'analyse.

D'un autre côté, Marshall et Perkin (*loc. cit.*) indiquent que l'oxime de ce même alcool acétopropylique perd H^2O à 100° en se cyclisant. Or l'oxime de la γ-oxy-*n*-butyléthylcétone, huile incolore préparée à froid, distille dans le vide, à 149°-150° sous 13^{mm}, sans subir aucune déshydratation.

De tels produits cycliques peuvent, par contre, être obtenus facilement à partir des cétones γ-chlorées.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur les dioxytriazines.* Note de M. J. Bougault, présentée par M. A. Haller.

Les dioxytriazines dont il va être question se rattachent toutes à la triazine asymétrique (*as*-triazine). Elles ont comme formule générale

$$R - C \begin{matrix} \diagup\!\!\diagup N - NH \diagdown \\ {}_{6}\ {}^{1}\ {}_{5}\quad {}^{2}_{4}\ {}_{3} \\ \diagdown CO - NH \diagup \end{matrix} CO \qquad \text{ou} \qquad R - C \begin{matrix} \diagup\!\!\diagup N - N \diagdown\!\!\diagdown \\ {}^{1}\ {}_{5}\quad {}^{2}_{4}\ {}_{3} \\ \diagdown COH = N \diagup \end{matrix} COH$$

(I). (II).

suivant qu'on suppose l'hydrogène acide lié à l'oxygène ou à l'azote : les résultats obtenus jusqu'ici parlent en faveur du schéma (I).

Une seule dioxytriazine a été signalée jusqu'ici; c'est la 6-méthyl-3.5-dioxytriazine, obtenue par Thiele et Bayley [1] en oxydant par le brome la dihydrodioxyméthyltriazine correspondante, celle-ci provenant elle-même de l'action de l'acide chlorhydrique sur le nitrile de l'acide carbonamido-hydrazopropionique $NH^2.CO.NH.NH.CH(CH^3)CN$.

Toutes mes dioxytriazines ont été préparées par une méthode très générale qui fait dériver ces nouveaux composés des semicarbazones des acides α-cétoniques.

En représentant par le schéma (III) les semicarbazones

$$R - C \begin{matrix} \diagup\!\!\diagup N - NH \diagdown \\ \diagdown CO^2H \quad NH^2 \diagup \end{matrix} CO \rightarrow H^2O + R - C \begin{matrix} \diagup\!\!\diagup N - NH \diagdown \\ \diagdown CO - NH \diagup \end{matrix} CO$$

(III).

des acides α-cétoniques, il est facile de voir que les dioxytriazines peuvent en dériver par simple déshydratation avec fermeture de la chaîne. Cette déshydratation s'effectue par un procédé très simple, bien qu'assez inattendu : par l'action à chaud des alcalis très dilués.

Ces dioxytriazines sont des corps cristallisés, insolubles dans l'eau. L'alcool bouillant est leur meilleur dissolvant et sert avantageusement à leur purification. L'éther, le benzène, le chloroforme les dissolvent peu ou point.

Leur point de fusion est très élevé, plus élevé que celui des semicarbazones dont elles dérivent; elles sont souvent sublimables sans altération.

---

(1) *Liebig's Annalen*, t. CCCIII, 1898, p. 75.

Les dioxytriazines sont acides et peuvent être titrées, en solution alcoolique, en présence de phtaléine du phénol vis-à-vis de laquelle elles se comportent comme monoacides. Elles donnent par suite des sels et des éthers.

Les monoéthers s'obtiennent aisément en faisant agir le sel monopotassique sur un iodure d'alcoyle en solution dans l'alcool correspondant. Ils sont cristallisés, fondent plus bas que les dioxytriazines et sont aussi plus solubles dans les dissolvants organiques (éther, benzène, etc.).

Ces monoéthers qu'on aurait pu supposer neutres à la phtaléine (les dioxytriazines étant nettement monoacides) sont en réalité acides vis-à-vis de cet indicateur. Cette acidité est faible et ne se prête pas à un titrage, à cause de l'absence de netteté dans le virage. Elle révèle cependant la présence d'un deuxième hydrogène acide, ce qui est confirmé par l'obtention des diéthers.

Ces diéthers s'obtiennent comme les monoéthers. Ils sont cristallisés, fondent plus bas que les monoéthers et ont une solubilité plus étendue.

La décomposition des monoéthers par les alcalis est intéressante en ce qu'elle fournit un argument décisif en faveur de la formule de constitution (I) adoptée plus haut. En effet, le seul produit volatil fourni par ce dédoublement est la monométhylamine (dans le cas des éthers méthyliques); ce qui ne se comprend que si le méthyle s'est fixé à l'azote pendant l'éthérification.

Voici les principales dioxytriazines obtenues. Toutes sont du même type, ayant le même noyau dioxytriazine, la même position (6) de la chaîne latérale, et ne différant entre elles que par la nature de cette chaîne :

	Fond à
Diméthyléthyldioxytriazine $(CH^3)^3.C.C^3H^2O^2N^3$	285°
Phényldioxytriazine $C^6H^5.C^3H^2O^2N^3$	262
p-méthoxyphényldioxytriazine $CH^3O.C^6H^4.C^3H^2O^2N^3$	273
Benzyldioxytriazine $C^6H^5.CH^2.C^3H^2O^2N^3$	208
Phényléthyldioxytriazine $C^6H^5.CH^2.CH^2.C^3H^2O^2N^3$	194
Phényléthényldioxytriazine $C^6H^5.CH = CH.C^3H^2O^2N^3$	266
Pipéronaléthényldioxytriazine $CH^2O^2.C^6H^3.CH = CH.C^3H^2O^2N^3$	282

Comme on le voit, la méthode paraît assez générale et cette liste pourra être augmentée à volonté. Cependant, les essais pour préparer par cette voie la méthyldioxytriazine, c'est-à-dire le seul type de ce groupe connu avant ces recherches, sont restés infructueux. Je crois que la méthode

réussit d'autant mieux que le radical (R) de l'acide α-cétonique

$$R.CO.CO^2H,$$

qui sert de point de départ, est plus électronégatif.

GÉOLOGIE. — *Sur le Sénonien de Mazaugues (Var).* Note de M. **Léon Lutaud**, transmise par M. Pierre Termier.

Au nord de la crête de la Sainte-Baume, et du massif de la Loube, court une bande plus ou moins étroite de Crétacé supérieur, qui forme le plateau du Plan d'Aups, celui de Mazaugues et le bassin de Camps-les-Brignoles. Sur les cartes géologiques au $\frac{1}{80000}$ d'Aix et de Draguignan, ces formations sénoniennes sont cotées C^{8-7} et C^{9a}. Le C^{8-7} comprend le Crétacé supérieur marin, ainsi que les premières couches saumâtres (Santonien et Campanien inférieur). Le C^{9a} s'applique aux couches saumâtres et lagunaires comprises sous le nom de *Valdonnien* (Campanien supérieur).

Le Sénonien de Mazaugues, ainsi que l'avait déjà signalé M. Collot [1], est constitué par une alternance de bancs calcaires et de couches argilo-sableuses. Il repose sur le Jurassique supérieur (J^5), dont il n'est séparé que par la Bauxite, et forme au nord du village un plateau assez accidenté, que dominent au Sud de magnifiques escarpements jurassiques. Le Crétacé s'enfonce sous ces escarpements : il est très nettement recouvert par l'Hettangien, qui appartient à une grande nappe, dont le rebord, découpé par l'érosion, donne un contact anormal sinueux. Le plongement est très régulier vers le Sud, avec un pendage de 10° à 15° en moyenne.

Au point de vue stratigraphique, remarquons tout d'abord que l'alternance des bancs calcaires et des couches argilo-sableuses est loin d'être régulière. A la base, le faciès calcaire domine de beaucoup; au sommet, au contraire, les bancs calcaires sont de plus en plus réduits, et les couches détritiques prennent un grand développement. Voici, très résumée, la coupe qu'on observe, en partant de la Bauxite (coupe NS passant par Mazaugues) [2] :

Le Sénonien débute par une large bande de calcaires (45ᵐ à 50ᵐ d'épaisseur) où dominent des bancs clairs, compacts, relativement peu fossilifères (traces de Gasté-

---

(1) *B. S. G. F.*, 3ᵉ série, t. XVIII, p. 97.

(2) L'étude détaillée de la stratigraphie et une liste des fossiles du Sénonien marin de ces régions seront publiées ultérieurement.

ropodes : *Nerinea*, de Rudistes ; certaines couches sont très riches en Foraminifères, surtout à la partie supérieure : *Idalina antiqua*, *Lacazina*).

Au-dessus, on trouve une première intercalation détritique, où dominent les sables avec bancs de grès.

Une nouvelle bande calcaire, bien développée, constituée par des bancs grumeleux très riches en Rudistes et des couches à Foraminifères.

Puis de nouveau une intercalation sablo-argileuse, avec bancs d'argiles charbonneuses.

Enfin la série sénonienne se termine par une alternance, trois fois répétée, de calcaires grumeleux à Rudistes et de formations détritiques. Mais tandis que ces dernières prennent un grand développement vertical, les couches à Rudistes se réduisent à des bancs de quelques mètres d'épaisseur (parfois 1^{m} à $1^{m},50$).

Les Hippurites et les Radiolites nous permettent de dater le Sénonien marin de Mazaugues. Les échantillons que j'ai trouvés appartiennent presque tous aux espèces suivantes [1] : *Orbignya sublœvis*, *Vaccinites dentatus*, *V. Moulinsi* et *V. Beaussetensis*, *V. Galloprovincialis; Prœradiolites plicatus*, *Radiolites Galloprovincialis*. Ils confirment l'âge Santonien de ces dépôts.

Il est intéressant de remarquer que la topographie du plateau de Mazaugues souligne d'une manière frappante les alternances de stratification et la nature lithologique des couches. Les intercalations sablo-argileuses sont marquées par des bandes déprimées et cultivées. Les deux barres calcaires inférieures font saillie : la plus septentrionale, où dominent les calcaires compacts clairs, à lapiez, est un *Caire*, d'après la toponymie locale (*Caire de Sarrazin*); la seconde est une *Crau* (*Crau de Sarrazin*), d'après le caractère grumeleux de son calcaire, dont la désagrégation superficielle donne de nombreux petits cailloux.

Le Santonien serait surmonté, à l'est de Mazaugues, d'après la Carte géologique, par des couches saumâtres ou lagunaires rapportées au Valdonnien (Campanien supérieur). Or, mes observations m'ont permis de constater le retour des bancs à Rudistes, jusqu'au contact de l'Hettangien. Si, partant de la route de Brignoles vers le Sud, on fait la coupe jusqu'à l'Infralias, voici la succession qu'on obtient, bien visible au ravin des Caranques :

Sables clairs et argiles noirâtres, surmontés par un banc de calcaire à Rudistes à *Vaccinites Beaussetensis*, donc Santonien.

---

[1] Nous avons adopté, pour ces déterminations, la classification de A. Toucas (*Mémoires S. G. F.*, *Paléontologie*, n°s 30 et 36).

Couches sableuses et petits bancs marneux à Gastéropodes et Lamellibranches indéterminables.

Sables et argiles noires charbonneuses.

Alternances de sables blancs et de couches argilo-sableuses rouges (20^m).

Certains de ces dépôts sont lagunaires, et ressemblent beaucoup aux couches connues en d'autres points de la Provence comme valdonniennes. Mais, au-dessus de cet ensemble, on trouve dans des champs, au pied même des escarpements infraliasiques, des blocs calcaires fossilifères avec débris incontestables de Rudistes. Ces débris m'ont paru indéterminables en ce point; mais, en tenant compte du plongement général des couches et de la topographie, ces fossiles doivent être rapportés au même niveau que celui qui affleure à la Venelle, à l'ouest de Mazaugues. Or, à cet endroit, la présence de *Vaccinites dentatus*, *V. Beaussetensis* et *Præradiolites plicatus*, nous indique que nous avons encore à faire au Santonien.

Il y a donc un retour des couches marines santoniennes. En outre, je n'ai nulle part trouvé les *Couches à Cyrènes*, si caractéristiques, qui, au Plan d'Aups et ailleurs, séparent le Santonien du Valdonnien.

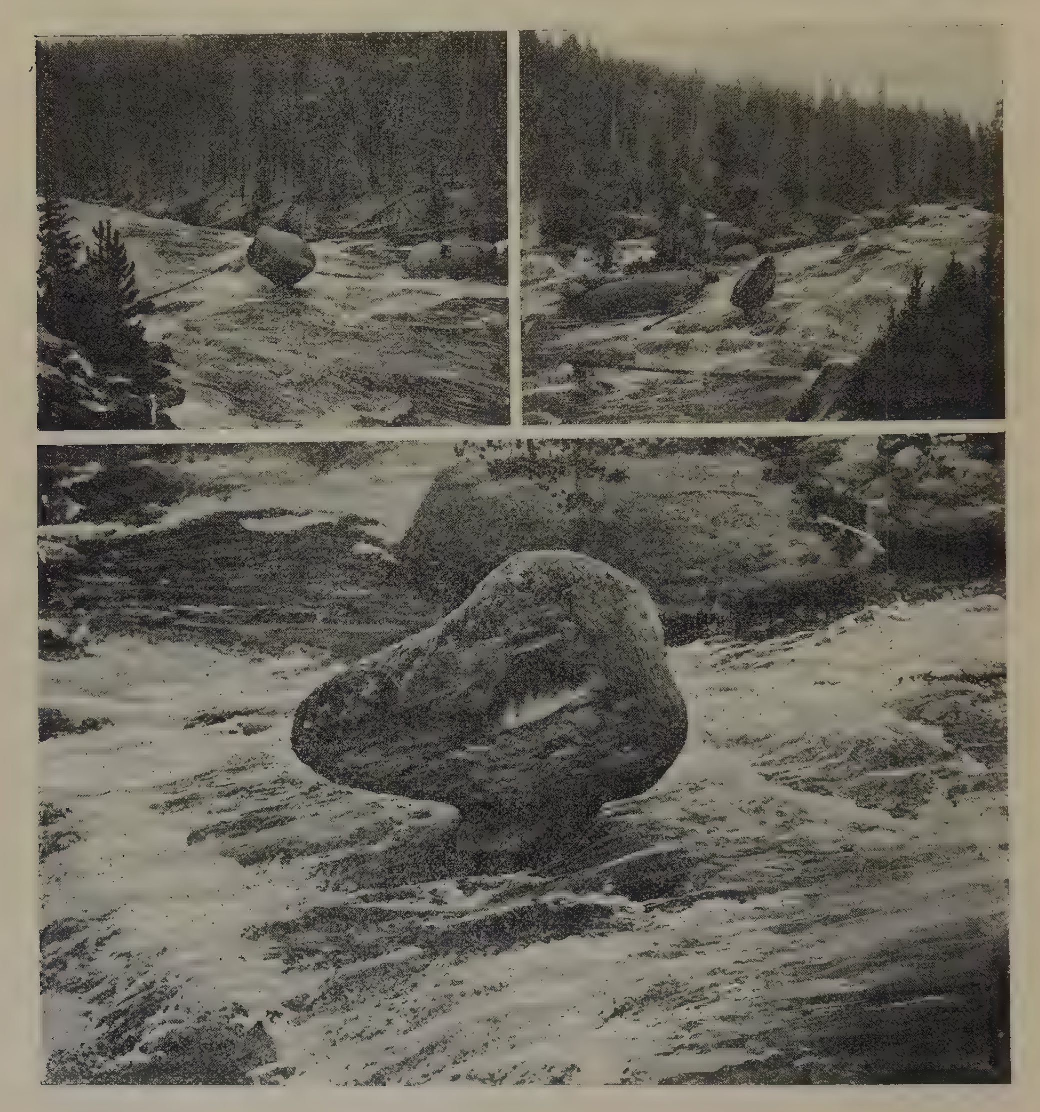
Ce retour des bancs à Hippurites serait à la rigueur explicable en supposant l'existence d'un pli synclinal couché, qui ramènerait les couches à Rudistes au-dessus du Valdonnien. Mais l'étude détaillée de la stratification, la régularité parfaite avec laquelle tous ces dépôts alternent et se couvrent en concordance, écartent cette hypothèse. Il y a donc lieu d'en déduire que le Valdonnien n'existe pas; les couches crétacées supérieures des environs de Mazaugues doivent être rapportées au Santonien, dont la stratigraphie témoigne, en cette région, d'un régime littoral et lagunaire dominant, avec trois ou quatre retours, très courts, du régime marin néritique.

Certaines observations analogues, faites au Col du Candelon, en compagnie de mon maître, M. Ém. Haug, nous incitent à croire qu'une partie du Valdonnien, indiquée sur la Carte au delà de Mazaugues jusqu'au bassin de Camps, doit être également rapportée au Santonien, comme à Mazaugues.

GÉOLOGIE. — *Sur l'origine torrentielle des roches pédonculaires.* Note de M. **E.-A. Martel**, présentée par M. L. De Launay.

A diverses reprises, j'ai soutenu que les roches ruiniformes (perforées, pédonculaires, etc.) des calcaires sont dues beaucoup plus souvent à l'éro-

sion de vrais courants torrentiels qu'à l'action des pluies ou des vents [1]. J'ai notamment cité comme preuves de cette origine érosive les roches



Le Big Dutchman de la rivière Gibbon (Yellowstone).
En bas, vu de la rive gauche; à droite, vu de l'aval; à gauche, vu de l'amont.

pédonculaires du Verdon, de la galerie des sources à Chaleux (Belgique) et de divers chaos rocheux du type de Montpellier-le-Vieux (Aveyron).

---

(1) *Comptes rendus*, 26 juillet 1886, 5 mars 1906, 22 juin 1908, 19 octobre 1908; *Bulletin des Services de la Carte géologique*, n° 127, 1910; etc.

Au cours de l'excursion internationale de géographes, conduite aux États-Unis en 1912 par M. le professeur W.-M. Davis, j'ai rencontré, en plein courant, dans le parc du Yellowstone, un nouvel exemple absolument convaincant de ce processus. Au beau milieu de la rivière Gibbon, entre les deux bassins de geysers de Norris et de Fountain, dans la partie de la vallée appelée Gibbon Cañon, en amont de la cascade du même nom, un rocher de rhyolite se présente dans la position que montrent les vues ci-contre; celles-ci rendent toute description et tout commentaire superflus. Il est bien clair que c'est le torrent même qui a sculpté ce champignon de roche en place, amincissant son support au point de lui donner tout à fait la forme de la Tête de Chien ou roc Camparolié de Montpellier-le-Vieux. Il est probable qu'il ne s'écoulera pas un long temps avant que l'eau courante ait achevé de ronger le piédestal et fasse rouler la roche dans la rivière. En tout cas, ce n'est ni au vent, ni à la pluie qu'on peut attribuer la sculpture de ce monolithe appelé le *Big Dutchmann* (le grand hollandais) ou le *Big Nose* (le grand nez); sa silhouette est tout à fait analogue à celle de certaines roches de Fontainebleau (Mausolées d'Apremont et de Barbizon, Bilboquet du Diable, Sphinx des Druides, etc.). Après le calcaire et les grès, voici donc une formation volcanique, qui fournit une raison de plus de considérer, comme ayant été véritablement érodées par des courants torrentiels, les formes analogues, même lorsqu'on les rencontre dans des positions fort élevées au-dessus des thalwegs actuels (Table du Diable de Saint-Mihiel, etc.). Sans nier en aucune façon les actions éoliennes et pluviales, il convient donc de reconnaître formellement à l'érosion torrentielle la réelle prépondérance qui lui appartient dans la ciselure de l'écorce terrestre.

GÉOPHYSIQUE. — *Essai de vérification de la nouvelle théorie physique sur la formation des océans et continents primitifs.* Note de M. **Emile Belot**, transmise par M. Pierre Termier.

Dans une précédente Note ([1]) j'ai montré comment le mouvement de translation de la Terre dans la nébuleuse originelle avait produit dans l'atmosphère primitive une circulation toroïdale amenant les courants descendants et froids sur l'Antarctide, qui reçut ainsi la première précipi-

([1]) *Comptes rendus*, t. 158, 2 mars 1914, p. 647.

tation aqueuse. Deux autres causes concourent à refroidir d'abord l'Antarctide : son altitude de 3000^m et la détente gazeuse qui se produit au-dessus d'elle et qui la refroidit par le même mécanisme thermodynamique dont on constate les effets de refroidissement à l'arrière des projectiles terrestres.

Appliquons cette théorie aux corps volatils autres que l'eau, et parmi eux aux chlorures, iodures et fluorures alcalins volatils entre 700° et 800°. A cette température, ils devaient exister dans l'atmosphère primitive comme ils se trouvent dans les fumerolles des volcans (sylvine); ils se sont donc condensés sur l'Antarctide avant l'eau qui s'y est précipitée dès que la température a baissé au-dessous de 364°. Ainsi l'eau s'est salée de suite à un taux de salure qui, au début, était voisin de la saturation.

Si, au contraire, la mer, formée d'abord d'eau douce, s'était progressivement salée par lixiviation des continents, suivant l'hypothèse de Joly, la végétation n'aurait pu apparaître dès le début de l'ère primaire, car la végétation, détruite dans un sol contenant 0,5 pour 100 de chlore, est peu florissante dans un sol qui en contient 0,2 pour 100. Si les continents primitifs avaient eu une teneur de 2 pour 100 de chlore comme la mer actuelle, ils n'auraient pu, dès le debut de l'ère primaire, avoir perdu par lixiviation les $\frac{9}{10}$ de leur chlore d'autant que les plissements orogéniques ultérieurs pouvaient ramener à la surface des roches non dessalées. Si l'eau occluse dans les roches (1 pour 100 d'après les analyses de M. A. Gautier) est de l'eau de mer à 2 pour 100 de chlore, les roches contiendraient 0,02 pour 100 de cet élément, et c'est bien en effet leur teneur réelle, d'après les analyses de Clarke.

Ainsi l'eau des granits et gneiss anciens serait de l'eau de mer *fossile*, suivant l'heureuse expression appliquée par M. Moureu aux gaz émanant de la Terre. A l'origine, ces roches se seraient formées, non en profondeur, mais à la surface du noyau où elles rencontraient au niveau -2520^m les conditions de pression (200^{atm} à 300^{atm}) et de température (200° à 364°) nécessaires à leur formation en même temps que l'eau de mer qui leur a fourni divers éléments chimiques.

Plusieurs conséquences dynamiques peuvent aussi être tirées de la nouvelle théorie. L'érosion de l'Antarctide que montrent les échancrures des mers de Weddell et de Ross fournit d'abord les matériaux des sédiments transportés vers le Nord par les courants océaniques. Ces sédiments forment des môles et des barrages dont on suit la trace marquée par les pointes de continents, par des îles et des hauts fonds de moins de 4000^m, entre les parallèles 40° et 50° Sud dans l'océan Atlantique et l'océan

Indien. Ces barrages, qui seront rompus à la fin de la condensation aqueuse, forcent l'eau à envahir d'abord le lit du Pacifique, qui sera le plus ancien des océans.

Mais cet apport dissymétrique des eaux a une première conséquence : le centre de gravité d'une masse isolée comme la Terre ne peut changer. Toute masse qui, comme l'eau, répartie d'abord dans toute l'atmosphère, se concentre d'un côté du noyau, doit avoir sa compensation dans la surrection d'une masse équivalente diamétralement opposée. Ainsi *les continents, ou tout au moins leurs môles archéens, auront pour antipodes des mers.* Or, cette relation se vérifie très exactement et rend peu probable, à cause des môles anciens de l'Eurasie et de l'Afrique, l'existence primitive d'un continent antipode dans le Pacifique.

La même condition d'équilibre autour du centre de gravité exige encore que *le poids des océans soit égal à celui des terres au-dessus du niveau de base* -2520^m. Et, en effet, avec les densités (2,7 — 1,03) des terres et des océans, et le rapport 3 à 7 de leurs surfaces, on trouve au moins en première approximation :

$$(1) \qquad 2,7(2520+700)\times 0,3 = 3600\times 1,03\times 0,7$$

(3600^m profondeur moyenne des mers).

Mais ce n'est pas tout : si l'on considère que l'érosion du noyau anhydre par les eaux a porté du niveau -2520^m au niveau -3600^m sur des silicates anhydres de densité moyenne 3,45 (amphibole, péridot, pyroxène, etc.), on peut égaler le poids de l'érosion à celui des continents édifiés sur le niveau de base -2520^m, et formés de silicates hydratés de densité 2,7 :

$$(2) \qquad (3600-2520)\times 0,7\times 3,45 = (2520+x)\times 2,7\times 0,3$$

(x hauteur des continents au-dessus du niveau de la mer), on trouve $x = 700^m$. Puisque $2520 = 3600 \times 0,7$ la relation (2) exprime aussi qu'*une hauteur de* 2520^m *de silicates anhydres de densité* 3,45 *foisonne de* 700^m *de hauteur pour passer à la densité* 2,7 *des silicates hydratés.*

Les relations (1) et (2) combinées montrent encore que, *pour édifier les continents au-dessus du niveau primitif du noyau, les océans ont érodé un poids de l'écorce égal à leur propre poids.*

Enfin les sédiments provenant du fond des océans primitifs et ayant formé les roches du soubassement des continents ont dû s'enfoncer dans la croûte alors peu épaisse, chassant sous les mers le magma fondu de profondeur qui a fourni ses matériaux les plus légers à l'érosion tant qu'a duré la

circulation torrentielle des eaux océaniques vers le Nord. Il n'est donc resté sous les mers primitives que les matériaux les plus lourds (scorie ferro-magnésienne), ce qui expliquerait l'intensité de la gravité et du magnétisme (expérience de la magnéto-sphère de Wilde) plus grande sur les mers que sur les terres.

HYDROLOGIE. — *Analyse physique de quelques sources d'Évaux-les-Bains.* Note [1] de MM. **Cluzet** et **Th. Nogier**, présentée par M. d'Arsonval.

Parmi les nombreuses sources qui jaillissent à Évaux-les Bains (Creuse) nous avons choisi les plus employées et celles dont l'action curative est la mieux connue.

Nous avons d'abord mesuré (24 février 1914) la température au griffon des sources César et Sainte-Marie; on trouvera ci-dessous la valeur moyenne de nos déterminations. La température de Vesta n'a pu être prise au griffon, car celui-ci est inaccessible. Nous avons ensuite prélevé, avec toutes les précautions d'usage, les eaux et les gaz qui devaient être analysés. Les bulles gazeuses étaient rassemblées par un large entonnoir, renversé et maintenu dans l'eau, qui conduisait les gaz dans un flacon. Aussitôt rempli, celui-ci était bouché hermétiquement sous l'eau, puis cacheté. Nous avons procédé sur place à quelques mesures de la radioactivité. Ces mesures ont été complétées ensuite au Laboratoire de Physique médicale de l'Université de Lyon, où nous avons encore déterminé la densité, le point de congélation et la résistivité des eaux.

La technique suivie pour mesurer la radioactivité des eaux consistait à extraire par ébullition et jusqu'à épuisement complet les gaz dissous; ceux-ci étaient aspirés ensuite par une pipette à mercure graduée, dans laquelle ils venaient s'accumuler après avoir passé à travers un tube desséchant à chlorure de calcium. D'ailleurs, la chaudière parfaitement étanche dans laquelle se produisait l'ébullition de l'eau était munie à sa partie supérieure d'un serpentin réfrigérant, de manière à condenser la vapeur d'eau qui était entraînée avec les gaz. De la pipette, les gaz étaient renvoyés à travers un deuxième tube desséchant et dans le cylindre déperditeur.

La radioactivité était alors mesurée au moyen d'un électroscope de Curie, placé au-dessus du cylindre. Plusieurs mesures ont été effectuées pendant les 4 heures qui suivaient le début de l'introduction des gaz dans le déperditeur; la moyenne des nombres obtenus au moment où la chute de la feuille électroscopique s'effectuait avec la vitesse minima, entre la troisième et la quatrième heure, faisait connaître la radio-

---

[1] Présentée dans la séance du 29 juin 1914.

activité du gaz enfermé dans le déperditeur. Il était ensuite tenu compte de la décroissance exponentielle de l'émanation à dater de l'heure de l'embouteillage, et l'on ramenait à 1^l d'eau les résultats obtenus.

L'étude des gaz dégagés spontanément aux griffons a été faite d'après une technique analogue; on substituait seulement le flacon contenant le gaz à la chaudière contenant l'eau thermale, et l'on mesurait au moyen de la pipette le volume du gaz, à la pression atmosphérique, qu'on renvoyait dans le déperditeur. On ramenait ensuite le résultat obtenu à 1^l de gaz.

Plusieurs expériences de contrôle ont été réalisées, soit au moyen de l'eau du Rhône, soit au moyen de l'air atmosphérique; dans tous les cas, l'électroscope indiquait une radioactivité nulle. De plus on tenait compte, s'il y avait lieu, de la vitesse de chute observée à vide entre deux déterminations de radioactivité.

L'étalonnage de l'électroscope a été effectué au moyen d'un barboteur étalon contenant $0^{mg},000235$ de $RaBr^2$ en solution et dégageant $0^{mg},309$ par minute d'émanation en 24 heures; ce barboteur a été fourni et étalonné par la Société de Mesures.

Outre la température et la radioactivité, nous avons déterminé, au moyen de techniques qui sont bien connues, les constantes physiques dont on trouvera les valeurs dans le Tableau ci-dessous :

Source.	Température au griffon en degrés centigrades.	Densité.	Point cryoscopique en degrés centigrades.	Résistance en ohms.	Radioactivité. Émanation du radium en millimicrocuries par litre au griffon.
Eau de la source César..........	55°,6	1,0006	0°,06	515,06	2,34
Eau de la source Sainte-Marie.	50,4	1,0010	0,06	503,66	1,06
Eau de la source Vesta........		1,0009	0,06	498,91	1,61
Gaz de la source César					80,09
Pulverarium.................					53,44

Si l'on s'en rapporte au *Tableau des résultats analytiques* de 70 sources publié récemment par Moureu, on constate que 5 sources seulement ont une radioactivité supérieure à celle de César. Ce sont : Badgastein, La Bourboule (Choussy), Bagnères-de-Luchon (Bordeu), Plombières (Vauquelin) et La Chaldette. D'ailleurs, le débit gazeux de la source César, que nous évaluons à 262000^l par an, est de beaucoup supérieur aux débits gazeux de Plombières (17250^l) et de La Chaldette (16800^l).

La source César peut donc être considérée comme l'une des sources produisant le plus d'émanation.

Moins radioactifs que ceux de César, les gaz du Pulverarium sont cependant encore plus riches en émanation que la plupart des sources radioactives connues.

BOTANIQUE. — *Sur la constitution des graines de* Musa. Note [1] de M. **Henri Lecomte**, présentée par M. L. Mangin.

Il est constant de ne rencontrer aucune graine dans les bananes comestibles, qui sont les fruits de diverses variétés cultivées de *Musa paradisiaca* L. Les bananiers sauvages, au contraire, peuvent donner des fruits non comestibles, remplis de graines, surtout *Musa Ensete* Gmel., *M. textilis* Nees, *M. religiosa* Dyb., *M. coccinea* Andr., etc.

Or, tous les botanistes décrivent les graines de ces *Musa* avec quelques particularités intéressantes, mais inexpliquées, dont les deux principales sont : la présence d'un opercule très net à la région micropylaire et, ensuite, celle d'une cavité supplémentaire au pôle de la graine opposé au micropyle.

Ayant eu l'occasion de rencontrer de beaux exemplaires de *M. coccinea* Andr., dans le Haut-Tonkin, nous avons pu recueillir les matériaux nécessaires pour suivre le développement de la graine :

1° L'opercule forme un bouchon de la forme d'un tronc de cône fermant l'ouverture micropylaire. Il est constitué par un tissu à membranes cellulaires épaissies et lignifiées. Un parenchyme mou, formé de cellules à membranes minces, non lignifiées, le double extérieurement. L'opercule et ce parenchyme sont traversés par un canal très étroit qui vient s'ouvrir au dehors, près du point d'attache du funicule.

L'ouverture micropylaire primitive est celle qui est occupée à la fin par l'opercule; mais, peu à peu, le parenchyme mou extérieur se développe en rétrécissant l'ouverture et finit par s'engager dans le micropyle primitif, sous forme d'un bourrelet circulaire se développant du dehors vers le dedans et c'est ce bourrelet qui épaissit et lignifie ses membranes cellulaires pour former l'opercule.

Ce mode de développement de l'opercule explique la persistance, dans son axe, d'un canal micropylaire généralement très étroit.

2° En ce qui concerne l'origine de la partie supplémentaire située au pôle de la graine opposé à l'opercule, c'est aussi l'étude des ovules jeunes qui a permis d'en trouver l'explication.

De très bonne heure, la région chalazienne de chacun des ovules anatropes, contenus dans l'ovaire, se renfle peu à peu et forme une sorte d'ovule supplémentaire opposé à l'ovule véritable et comme greffé sur la chalaze de ce dernier.

Dans cette formation anormale, on ne reconnaît, il est vrai, aucune séparation nette permettant de distinguer un nucelle et ses enveloppes. C'est un massif cellulaire, en apparence continu, dans lequel se développe cependant une couche de cellules allongées parallèlement à la surface et à membranes épaissies et lignifiées, analogue à celle qui forme la zone interne du tégument séminal. Il se forme même, au sommet opposé

---

(1) Présentée dans la séance du 29 juin 1914.

à la chalaze, une dépression d'apparence micropylaire, avec un bourrelet circulaire à membranes fortement lignifiées presque semblable à l'opercule de la graine. Et, dans l'axe de ce pseudo-opercule, subsiste une colonne de cellules à membranes minces rappelant le canal micropylaire de l'opercule. A cette colonne correspond une dépression visible extérieurement, qui se détache souvent d'une façon très nette au sommet des graines de *Musa*.

Dans l'ovule supplémentaire, ainsi placé au bout de l'ovule normal, se différencient de très bonne heure, au voisinage de la chalaze commune, des cellules plus grandes que les cellules voisines et à contenu brunâtre. Ces cellules, placées côte à côte, se développent bientôt parallèlement à la surface de l'organe et leur ensemble dessine une sorte de coupe incluse. Elles s'agrandissent peu à peu, prennent les mêmes caractères de forme et de contenu que les laticifères du reste de la plante et il arrive souvent que les tissus renfermés dans cette coupe se détruisent peu à peu et provoquent la formation d'une cavité centrale dans laquelle persistent les substances de couleur brun rougeâtre des cellules laticifères et qui sont des matières azotées avec une forte proportion de tannin.

En somme, chaque graine provient en réalité d'un ovule double : 1° un ovule anatrope normal à micropyle tourné vers l'axe de l'ovaire, pouvant facilement recevoir les tubes polliniques et se transformer en graine; 2° un ovule orthotrope, opposé au premier et ayant avec lui une chalaze commune, mais se développant anormalement et avortant de façon constante.

La graine véritable, provenant du premier ovule, contient un embryon avec un abondant albumen dont les cellules sont riches en amidon et en cristalloïdes d'aleurone, sans trace de tannin. L'ovule avorté se désorganise intérieurement, ne produit aucun embryon et fournit un organe dont la masse centrale, de nature azotée, se montre très riche en tannin. L'origine de cette partie annexe était inconnue.

Le centre de la chalaze ne contient pas de faisceaux libéro-ligneux. Il en résulte que le milieu du tissu chalazien, séparant la graine véritable de l'organe avorté, est formé de cellules à membranes minces, non lignifiées et que les échanges peuvent facilement s'établir au travers de cette cloison de séparation.

3° Nous nous sommes naturellement demandé quel pouvait être le rôle des subtances tannifères de l'organe annexe au moment de la germination.

Il n'est pas difficile de s'assurer que, pendant la période de germination, de l'eau passe de la graine dans l'organe annexe, au travers de la région chalazienne et dissout plus ou moins complètement la substance brune signalée plus haut.

Ayant pris un certain nombre de graines de *Musa religiosa*, qui présentent à peu près la taille d'un pois, nous en avons fait deux lots égaux : les graines du premier lot

ont été mises à germer sans aucune préparation spéciale; celles du deuxième lot ont subi auparavant une sorte de trépanation qui a permis d'enlever la substance brune tannifère, en prenant soin de ne pas léser la cloison chalazienne et en fermant ensuite l'ouverture par de la cire à cacheter.

Les graines du premier lot ont germé sans aucune exception. Celles du deuxième lot, qui ne différaient des premières que par l'absence de la substance azotée tannifère, se sont montrées réfractaires à la germination, à l'exception d'une seule qui accusait d'ailleurs, un retard sensible et pour laquelle l'enlèvement toujours très délicat de la substance brune n'était probablement pas aussi complet que pour les autres. Mais chez toutes, l'embryon avait subi une première phase de développement. Ces graines étaient donc susceptibles de germer et il faut en conclure que les substances tannifères accumulées dans la cavité annexe des graines de *Musa* sont indispensables pour que la germination normale se produise.

En résumé : 1° l'opercule des graines de *Musa* est dû à un développement spécial de la zone externe de la primine et cet opercule est percé d'un canal micropylaire; 2° chaque graine normale, provenant d'un ovule anatrope, est flanquée d'un organe annexe issu d'un ovule frappé d'avortement et développé sur la chalaze de l'ovule fertile; 3° les substances accumulées dans cet organe annexe paraissent nécessaires pour que la germination des graines se produise.

Par ces caractères, les graines de *Musa* se montrent différentes de toutes les autres.

PHYSIOLOGIE. — *Observations sur l'action physiologique du climat de haute montagne.* Note de MM. **H. Guillemard** et **G. Regnier**, transmise par M. Armand Gautier.

L'un de nous a indiqué dans une Note précédente [1] que le séjour en haute montagne produit chez les animaux une azotémie caractérisée surtout par une augmentation de l'azote résiduel. Ce fait paraît devoir dominer la pathogénie du mal d'altitude dont la symptomatologie se rapproche par tant de points de celle de l'urémie. Les phénomènes suivants semblent relever de cette toxémie spéciale.

Nous avions observé à plusieurs reprises, en redescendant à Chamonix après un séjour prolongé au mont Blanc, que le pouls est anormalement ralenti. Ce phénomène pouvait être attribué à l'accroissement de la capacité respiratoire du sang due à l'hyperglobulie, qui paraît être le mécanisme,

(1) *Comptes rendus*, t. 158, p. 358.

non complètement démontré d'ailleurs, de l'acclimatement à l'altitude. Cette observation présentait à cet égard un certain intérêt; mais il importait, pour conclure, de joindre à l'étude du rythme cardiaque celle du débit respiratoire.

Nous avons, au cours de notre campagne de l'été dernier, repris cette étude en lui appliquant la méthode graphique.

Nous inscrivions simultanément, sur le cylindre enregistreur, le temps, le pouls, la respiration (pneumographe de Marey) et aussi le débit respiratoire de la façon suivante : à l'aide d'unesoupape de Chauveau le sujet en expérience envoyait l'air expiré dans un spiromètre sensible devant le cadran duquel on disposait un tambour de Marey de façon telle que l'aiguille vînt à chaque tour heurter légèrement le levier du tambour, ce qui se traduisait sur le tracé obtenu à l'aide d'un second tambour accouplé au premier, par une petite encoche renouvelée à chaque litre d'air expiré. Les tracés permettent donc d'apprécier, en fonction du temps, les rythmes cardiaque et respiratoire et le débit respiratoire; cette dernière donnée n'est d'ailleurs comparable à elle-même que dans des conditions semblables de température et de pression. Les expériences avaient lieu le matin à jeun, après un repos prolongé pendant les jours qui précédaient et ceux qui suivaient immédiatement le séjour en montagne.

On peut résumer comme il suit les résultats obtenus :

1. Quand on redescend en plaine après avoir passé 5 à 6 jours à une altitude voisine de 4500^{m}, on observe souvent que le pouls est notablement plus lent qu'avant l'ascension; c'est ainsi que nous avons noté 59 et 45 pulsations chez des sujets dont le pouls normal bat respectivement 78 et 64 fois à la minute. Ce phénomène ne dure que quelques jours et peut ne pas apparaître immédiatement après la descente, mais seulement 1 ou 2 jours après. Il présente très nettement le double caractère suivant : on ne le constate que lorsque le séjour en montagne a donné lieu à des manifestations intenses du mal d'altitude, dont il apparaît comme un symptôme tardif. En second lieu, il est tout à fait indépendant de la fatigue musculaire qu'occasionne la descente; nous ne l'avons jamais observé à la suite de courses fatigantes et il a fait totalement défaut à notre dernière descente du mont Rose malgré la rapidité avec laquelle nous l'avons à dessein effectuée : nous avons, en effet, passé en moins de 24 heures de l'altitude de la Cabane Marguerite (4560^{m}) à celle de Varallo (451^{m}); mais pendant notre séjour au sommet nous avions été à peu près indemnes du mal de montagne.

2. Le rythme respiratoire, sensiblement accéléré au-dessus de 4000^{m}, revient à la normale dès le retour en plaine. Mais le débit respiratoire se

montre très supérieur à ce qu'il était avant l'ascension, ainsi qu'en témoignent les chiffres suivants qui représentent la moyenne de nombreuses mesures faites à Chamonix avant et après un séjour d'une semaine à l'Observatoire Vallot :

	H. G.		G. R.	
	Avant.	Après.	Avant.	Après.
Débit respiratoire apparent par heure....	429^{l}	504^{l}	400^{l}	532^{l}
Débit respiratoire réel par heure........	340^{l}	398^{l}	316^{l}	420^{l}

De même que le précédent, ce phénomène est indépendant de la fatigue musculaire et lié aux manifestations intenses du mal d'altitude.

De ces observations on ne peut rien conclure en faveur de l'hyperglobulie puisqu'il est impossible de savoir dans quelle mesure le ralentissement de la circulation compense l'exagération du débit respiratoire. Ces phénomènes paraissent être sous la dépendance étroite de la toxémie qui caractérise le mal d'altitude.

3. Nous avons pu obtenir sur l'un de nous, pendant notre séjour à la Cabane Marguerite, des tracés de respiration périodique. On sait que Mosso a attribué ces troubles respiratoires à l'acapnie, c'est-à-dire à la diminution de la tension du gaz carbonique dans le sang. Cette hypothèse a soulevé de nombreuses objections et l'analogie de ce phénomène avec les rythmes respiratoires périodiques de l'urémie ou de l'intoxication morphinique expérimentale permet d'envisager une autre explication, l'accumulation dans le sang d'azote non uréique. Il faut noter toutefois que la respiration périodique peut apparaître chez des sujets qui ne présentent par ailleurs que de légers symptômes de mal de montagne.

Nous poursuivons actuellement l'étude expérimentale de la toxicité des composés azotés non uréiques de l'urine émise au cours du mal d'altitude et nous espérons pouvoir faire en montagne de nouvelles recherches sur l'azotémie.

PHYSIOLOGIE. — *Une série de lois de croissance basées sur deux mille observations d'enfants, trois cent mille mesures et cent mille notations* (1891-1893-1914). Note (*) de M. Paul Godin, présentée par M. Edmond Perrier.

De mes diverses Notes de 1900, 1910, 1911 et 1912 se dégagent les lois de croissance suivantes (**) :

I. *Lois relatives aux alternances des accroissements.* — 1. L'os long grossit et allonge *alternativement.* Les repos de l'allongement sont utilisés par le grossissement [(1) et (3)].

2. Les périodes d'activité et de repos qui se succèdent semestriellement dans l'accroissement en longueur d'un os long, sont contrariées pour les deux os longs consécutifs d'un même membre [(1) et (3)].

3. Le semestre représente la durée moyenne de l'alternance d'un grand nombre d'accroissements.

Des alternances d'accroissements, d'une durée beaucoup plus longue, évoluent autour de la puberté [(3) et (12)].

4. La taille doit la plus grande part de son développement : *avant* la puberté au *membre inférieur*, *après* la puberté au *buste* (1).

5. Les principaux accroissements péri-pubertaires de la taille se produisent pendant les deux semestres qui précèdent l'éclosion de la puberté. Les principaux accroissements péri-pubertaires du poids ont lieu pendant le semestre même de l'éclosion de la puberté et pendant les deux semestres qui la suivent [(1) et (3)].

6. La croissance est surtout *osseuse avant* la puberté, et surtout *musculaire après* elle [(1) et (3)].

II. *Lois relatives à la puberté.* — 1. Le début de la pousse des poils pubiens P^1 précède de trois semestres en moyenne l'éclosion de la puberté P^3A^1 (12).

2 et 3. Dans le sexe masculin, le début de la pousse des poils du creux de l'aisselle répond à l'éclosion pubertaire (1). Dans le sexe féminin, ils appa-

(*) Présentée dans la séance du 29 juin 1914.

(**) Voir les notes à la fin auxquelles renvoient les chiffres entre parenthèses, qui suivent l'énoncé de chacune des lois.

raîtraient avec un léger retard sur la première menstruation, d'après le Dr Marthe Francillon.

4. P^5A^5, qui marquent la fin de la phase pubertaire, surviennent quatre semestres environ après P^3A^4 [(1) et (2)].

5. 12 à 17 ans séparent la puberté de la naissance. Deux années suffisent pour son installation. Au delà, trois années sont nécessaires pour achever la croissance et atteindre la nubilité [(11) et (12)].

6. La puberté est *précoce* ou *tardive*, selon la valeur de l'alimentation placentaire [(9) et (11)].

7. La puberté est la *période de maturation des organes de reproduction;* elle répond à la maturité de l'encéphale, mais marque seulement le début de la dernière étape du soma vers sa maturité (9).

8. La puberté détermine normalement des inégalités de l'accroissement, qui ont pour objet l'appropriation définitive du soma à la fonction de reproduction, mais qui entraînent souvent des troubles temporaires, non pathologiques : « mue de la voix », « vergetures de croissance » et autres troubles qui s'accompagnent chez l'écolier de gênes diverses à répercussion psychique [(9) et (10)].

9. La durée normale des effets de l'accroissement inégal pubertaire dépend de celle de l'alternance des accroissements auxquels ils se rattachent (12). Elle peut être prolongée sous l'action de causes éventuelles amenant des troubles pathologiques [(9) et (10)].

10. La puberté a sur le pigment une action inverse suivant qu'il s'agit du pigment de la peau et des cheveux qu'elle fonce ou du pigment de l'iris qu'elle éclaircit (1).

III. *Lois relatives aux proportions pendant la croissance.* — 1. De l'enfant naissant à l'homme, chaque segment a sa manière propre de se comporter vis-à-vis de la taille (4).

2. Si l'accroissement proportionnel est supérieur à celui de la stature pour un segment du corps, il lui est inférieur pour le segment situé immédiatement au-dessous ou au-dessus [(4) et (8)].

3. Tel segment qui progresse relativement plus que la stature jusqu'à la puberté, retarde sur elle au delà de l'âge pubertaire et réciproquement [(4) et (8)].

4. Les proportions de largeur, en général, présentent des variations

propres qui sont en corrélation avec celles des proportions de longueur du tronc [(7) et (8)].

5. Il existe trois phases dans l'évolution des variations présentées par les proportions de longueur et de largeur au cours de l'ontogénie post-fœtale : la première s'étend de la naissance à 6 ans, la deuxième de 6 à 15 ans, et la troisième de 15 ans à l'âge adulte (8).

6. Des proportions déterminées pour chaque catégorie de constitutions organiques répondent à la période pubertaire, et le plus souvent à l'éclosion même de la puberté [(11) et (12)].

7. Les proportions permettent, en conséquence, de connaître d'une manière approchée le laps de temps qui, à un moment donné, sépare un enfant de sa puberté (11).

8. A 6 ans en moyenne, neuf années environ avant la puberté, les proportions sont telles, pendant un semestre ou deux, que la silhouette de l'enfant donne une idée de celles de l'adulte futur [(4) et (8)].

IV. *Lois relatives aux asymétries normales.* — 1. Il règne entre les organes binaires une asymétrie corrélative de l'hyperfonction : chez le droitier, le membre supérieur droit est plus long et plus gros, l'épaule droite plus basse, etc., caractères qui passe à gauche chez le gaucher (5).

2. L'évolution des asymétries normales des organes binaires et du tronc progressent à travers l'âge en sens inverse de la croissance, mais dans le même sens que la fonction (5).

3. La supériorité de longueur et de grosseur du membre supérieur siège souvent au côté opposé pour le membre inférieur.

4. Les pavillons des oreilles offrent une notable et constante asymétrie, que la croissance tend à effacer [(5) et (6)].

NOTES.

(1) *Recherches anthropométriques sur la croissance des diverses parties du corps*, p. 107, 108, 111, 119, 120, 122, 123, 127, 128, 134, 175, 176, etc. Paris, Maloine, éditeur; 1902-1903.

(2) *De la puberté à la nubilité* (*Bull. Soc. d'Anthrop. Paris*, 9 juillet 1909).

(3) *Alternances des accroissements* (*semestriels*) *au cours du développement du corps humain* (*dans le sexe masculin*) (*Soc. de Biologie*, 25 juin 1910).

(4) *Les proportions du corps pendant la croissance* (*Bull. Soc. d'Anthrop. Paris*, 1910).

(5) *Asymétries normales des organes binaires chez l'homme* (*Comptes rendus*, 1900 et 1910).

(6) *A propos d'asymétrie auriculaire* (*Bull. Soc. d'Anthrop. Paris*, 1910).

(7) *Variations des proportions de longueur et de largeur du corps dans le sexe masculin au cours de l'ontogénie post-fœtale* (*Comptes rendus*, 1911).

(8) *Variations des proportions, leurs lois évolutives* (*Bull. Acad. Méd.*, 1911).

(9) *Essai d'explication du rôle de la puberté chez l'homme* (*Bull. Soc. d'Anthrop. Paris*, 1911).

(10) *L'accroissement inégal à l'époque de la puberté* (*Comptes rendus*, 1912).

(11) *De quelques rapports de l'évolution de croissance avec la puberté* (*XIVe Congrès d'Anthropologie*, Genève, 1912).

(12) *La croissance pendant l'âge scolaire; Applications éducatives* (Leçons faites en 1912-1913, à l'École des Sciences de l'Éducation de Genève). Neuchâtel, Delachaux et Niestlé, éditeurs; 1913.

PHYSIOLOGIE. — *Constance de la concentration des organismes entiers en lipoïdes phosphorés; concentration en lipoïdes au cours de la croissance. Application à la biométrique.* Note de MM. **André Mayer** et **Georges Schaeffer**, présentée par M. A. Dastre.

Dans une série de travaux antérieurs, nous avons montré que la *concentration des parenchymes en lipoides*, notamment en *lipoïdes phosphorés* et en *cholestérine*, est constante (constance lipocytique). D'autre part, nous avons indiqué comment la présence d'éléments constituants permanents dans les cellules, éléments dont la proportion est une *constante cellulaire*, permet d'établir une sorte de biométrique chimique. Nous fondant sur ces faits, nous nous sommes posé les questions suivantes : 1° Est-il possible d'étendre, des parenchymes à l'organisme tout entier, considéré globalement, la notion de constance lipocytique? 2° La biométrique utilise, pour l'établissement des rapports entre les organes et le corps total, soit le poids, soit la surface de ceux-ci. Or, les constituants cellulaires que nous avons étudiés existant dans les tissus en proportion fixe, en concentration constante, peuvent représenter la masse permanente de ces tissus. Dès lors, il doit être possible d'utiliser ces constantes cellulaires pour l'établissement de rapports biométriques. Ces rapports seront d'un plus grand intérêt que ceux des poids ou des surfaces, quand on aura choisi, pour les déterminer, des constituants dont on connaîtra le rôle physiologique. 3° Enfin, si la concentration des constituants étudiés est une mesure de la masse permanente de l'organisme

(1) Voir notamment *Journal de Physiologie et de Pathologie générale*, t. XV, p. 510, 534, 773, 984, et t. XVI, p. 1, 203, 325.

entier, il y a lieu de rechercher si elle varie dans différentes conditions et notamment au cours de la croissance.

I. Constance en lipoïdes de l'organisme entier. Constance liposomatique :

Toute recherche biométrique se heurte à deux ordres de difficultés : 1° Dans le poids des organismes entiers entrent les aliments aux divers stades de l'assimilation, ainsi que les réserves hydrocarbonées et grasses entreposées dans l'organisme; ces réserves peuvent être d'ailleurs localisées, hors des parenchymes, dans certains tissus spécialisés (cas des réserves grasses chez les homéothermes), ou réparties dans les parenchymes eux-mêmes (cas des réserves grasses des hibernants et des poïkilothermes). En ce qui concerne les composés d'acides gras, un élément variable (réserves) se trouve donc superposé à l'élément constant représenté par les constituants des parenchymes. 2° Les animaux homéothermes ont des parenchymes de composition très fixe, quelle que soit l'époque de l'année à laquelle on les examine (animaux homéochymes). Il n'en est pas de même des poïkilothermes (animaux poïkilochymes). D'où la nécessité de n'étudier ces derniers animaux que pris dans les mêmes conditions physiologiques. Ces deux ordres de difficultés rendent difficile l'établissement de la masse permanente de l'organisme total; en particulier, la recherche d'une constance liposomatique est assez malaisée.

Malgré ces difficultés, nous avons cherché la teneur en phosphore lipoïdique des organismes entiers, dans une série d'espèces animales et, pour les poïkilothermes, en comparant des individus pris au même moment. Voici quelques-uns de nos résultats :

Phosphore lipoïdique total (exprimé en P) *par kilogramme d'animal.*

Homéothermes.	Becs d'argent (*Clydemosine cantans*)	0,74	0,77	0,78	0,76			
	Bengalis (*Sporægynthus melpodus*)	0,84	0,86	0,84	0,78	0,78	0,84	0,87
	Rats	0,60	0,63	0,54	0,63	0,55		
	Souris	0,84	0,77	0,77	0,74	0,84	0,74	0,77
	Chauve-Souris	0,91	0,98	0,91	0,87	0,84	0,84	0,84
Poïkilothermes.	Cyprins (*Cyprinus auratus*)	0,45	0,34	0,44	0,33	0,43	0,34	0,38
	Tanches (*Tinca vulgaris*)	0,47	0,48	0,48	0,47	0,35	0,35	0,39
	Grenouilles ♂ (*Rana temporaria*)	0,41	0,38	0,39				
	Grenouilles ♀ (*Rana temporaria*)	0,35	0,37	0,35	0,36	0,36		
	Tritons (*Tritoncristatus*)	0,44	0,43	0,48				
	Palourdes (*Tapes decussatus*)	0,39	0,43	0,39	0,47	0,46		
	Sangsues (*Hirudo officinalis*)	0,25	0,23	0,24	0,24	0,27		
	Astéries (*Asterias rubens*)	0,33	0,30	0,32	0,26			
	Actinies (*Anemone sulcata*)	0,42	0,40	0,32	0,34			

On voit donc que dans chaque espèce, et surtout chez les homéothermes, la teneur en phosphore lipoïdique des divers individus est du même ordre de grandeur; elle oscille même relativement peu autour d'une valeur constante. Il est donc probable qu'il existe une *constance liposomatique*, totalisation des diverses constances lipocytiques.

II. Masse permanente des tissus et biométrique chimique. — Les constatations ci-dessus montrent qu'on peut établir des rapports biométriques en se servant des constantes cellulaires. Par exemple, on peut comparer la quantité absolue de phosphore lipoïdique contenue dans un organe donné à celle de l'organisme entier ou simplement au poids de l'organisme entier. On constate ainsi que la masse de certains organes, mesurée par leur teneur en phosphore lipoïdique, est toujours dans un rapport fixe avec la masse du corps. Il en est ainsi, par exemple, des reins. Chez des cobayes ou des rats pris au hasard, on trouve les nombres suivants :

Quantité, en milligrammes, de phosphore lipoïdique contenue dans les reins par kilogramme d'animal.

Cobayes	10	10	12	13	11	11
Rats	13	11	14	14	11	11

Nous pouvons dire dès maintenant que bien plus que le rapport du poids du rein au poids du corps, celui que nous venons d'établir est susceptible de varier à l'état pathologique.

III. Constance liposomatique au cours de la croissance. — La teneur en lipoïdes de l'organisme entier étant constante et donnant une mesure de la masse permanente, comment se comporte-t-elle au cours de la croissance? Nous l'avons étudiée, pour le phosphore lipoïdique et la cholestérine, dans une série d'espèces animales.

Voici les résultats relatifs aux phosphore lipoïdique et à la cholestérine, étudiés chez le rat :

Phosphore lipoïdique total (exprimé en P) *par kilogramme.*

Rats de 4^g à 5^g	0,49	0,50	0,52	0,55	0,61	0,61
» 8 à 9	0,60	0,57	0,56	0,54	0,57	0,56
» 12 à 14	0,59	0,62	0,62	0,64	0,63	0,61
» 17 à 19	0,58	0,60	0,57	0,58	0,59	0,63
» 80 à 115	0,60	0,63	0,54	0,63	0,55	

Cholestérine par kilogramme.

Rats de 4g à 5g.......	1,2	1,2	1,6	1,6		
» 8 à 9.......	3,2	2,7	3,1	2,7	3,3	2,8
» 12 à 14.......	2,6	2,9	3,0	2,8	2,8	2,9
» 17 à 19.......	2,2	2,4	2,3	3,3	2,9	2,9

On voit, en ce qui concerne la cholestérine, que, peu après la naissance, la concentration augmente brusquement, puis demeure constante.

On constate les mêmes phénomènes en ce qui concerne le phosphore lipoïdique. Très peu après la naissance, la teneur en P augmente, phénomène bien visible chez la souris; puis les nombres trouvés chez le jeune sont les mêmes que ceux rencontrés chez l'adulte; par exemple, le rat de 5g et le rat de 118g présentent dans leur organisme la même concentration globale en phosphore lipoïdique. La masse des lipoïdes phosphorés paraît donc proportionnelle à la masse du corps.

La concentration en lipoïdes phosphorés étant la même chez le jeune et chez l'adulte, on peut, chez les animaux volumineux, chez lesquels l'analyse du corps entier est pratiquement impossible, tabler sur l'analyse du corps du jeune pour établir des constantes liposomatiques. Par exemple, cette constante établie ainsi est de 0,59 chez le cobaye.

Conclusions. — Les constituants protoplasmiques dont la proportion est une constante cellulaire, peuvent être utilisés pour donner une mesure de la masse permanente des tissus et de celle du corps entier, et pour établir des rapports biométriques. Il en est ainsi, par exemple, des lipoïdes phosphorés et de la cholestérine. Il existe une constante liposomatique. Dans une espèce donnée, la concentration de l'organisme entier en lipoïdes phosphorés est caractéristique. Elle varie peu au cours de la croissance.

PHYSIOLOGIE. — *Constance de la concentration des organismes totaux en acides gras et en cholestérine. Évaluation des réserves de graisses.* Note de M. **Émile-F. Terroine**, présentée par M. A. Dastre.

Les recherches de A. Mayer et G. Schæffer, de Jeanne Weill, et les nôtres ont établi qu'il existe dans les tissus parenchymateux et dans le sang une concentration constante en acides gras et en cholestérine, caractéristique du tissu pour chaque espèce. Il était donc indiqué de rechercher si la concentration de l'organisme total

en constituants lipoïdiques n'était pas également une constante pour tous les individus d'une même espèce.

En ce qui concerne les acides gras, d'autres questions particulièrement importantes pour la bioénergétique, nécessitaient une telle recherche.

D'une part on sait qu'un animal soumis à une inanition prolongée présente une augmentation prémortelle de son excrétion azotée; les physiologistes admettent généralement que cette excrétion se produit alors que les potentiels énergétiques ont disparu; le glycogène n'existant plus depuis assez longtemps, c'est donc à la disparition des réserves grasses que doit être rapporté ce phénomène. Mais nous savons par ailleurs (Pflüger, Schultz, etc.) qu'au moment de la mort par inanition, l'organisme contient encore des corps gras. Cette double constatation amène à penser qu'il y a deux catégories de corps gras dont l'une n'est pas comburée et l'on comprend tout l'intérêt que prend l'évaluation quantitative de ces deux formes.

D'autre part, L. et M. Lapicque ont montré qu'un bengali qui survit plusieurs heures à l'inanition n'a, en glycogène, qu'une réserve pouvant lui assurer une demi-heure de survie à 25°. Il y a donc lieu, comme le pense cet auteur, de rechercher la cause de la durée de survie dans la grandeur des réserves grasses.

Ce sont principalement ces considérations qui nous ont amené à faire les déterminations que contient la présente Note.

I. Acides gras totaux. — *a. Vertébrés.* — Nous avons étudié chez différents vertébrés homéothermes (oiseaux et mammifères) et poïkilothermes (poissons et grenouilles), la teneur en acides gras des animaux normaux et de sujets morts d'inanition. Le Tableau ci-dessous donne les résultats obtenus sur le bengali, exprimés en grammes par kilogramme d'animal :

Acides gras par kilogramme chez 6 animaux normaux.			
I....	68,9	IV..	61,3
II...	44,8	V...	61,3
III..	66,6	VI..	59,0

Acides gras par kilogramme chez 6 animaux inanitiés.	Durée de survie.			Durée de survie.	
I....	4^h	26,9	IV..	7^h	27,5
II...	5	26,0	V...	9.15^m	26,6
III..	5.30^m	27,9	VI..	survit après 11 heures	29,2

On voit que, si l'animal normal présente un taux d'acides gras très variable, l'animal inanitié meurt avec un taux remarquablement constant, et il ne meurt qu'après avoir atteint cette valeur fixe. Ces mêmes faits se retrouvent sur tous les vertébrés étudiés, ainsi qu'il ressort des chiffres ci-après :

	Animaux normaux.		Animaux inanitiés.	
	Valeur la plus faible.	Valeur la plus forte.	Valeur constante (moyenne).	Écart moyen pour 100.
Oiseau (*Hypochera cholybeata*)......	34,8	87,7	21,6	7,8
Souris..............	27,8	87,5	23,0	4,2
Perche..............	13,8	33,9	5,28	11,5
Tanche..............	6,33	18,1	5,0	4,8
Grenouille..........	6,43	17,7	4,7	8,7

Ainsi donc se trouve établie l'existence de deux quantités distinctes de corps gras : un *élément constant* identique pour tous les individus de l'espèce; un *élément variable*, différence entre l'élément constant et la valeur totale des acides gras chez l'animal normal. Cette différence représente la grandeur des réserves grasses que le sujet a à sa disposition.

On voit tout de suite l'importance qu'atteint cette réserve : elle peut être de $87^g,7 - 21^g,6 = 66^g,1$ chez l'oiseau, soit 621^{cal}; de $87^g,5 - 23^g,0 = 64^g,5$ chez la souris, soit 606^{cal}; de $33^g,9 - 5^g,28 = 28^g,62$ chez la perche, soit 223^{cal}, etc. Les déterminations de la teneur en glycogène faites à l'aide de la méthode précise de Bierry et Gruzewska nous montrent que les bengalis normaux contiennent de 6^g à 8^g et les souris normales de 4^g à 7^g de glycogène par kilogramme d'animal, soit environ 30^{cal}. C'est dire l'importance quantitative considérable de la graisse, l'importance extrêmement faible du glycogène comme réserve énergétique chez les homéothermes.

b. Invertébrés. — Il est malheureusement impossible de faire le départ entre les deux éléments chez les invertébrés; ici, en effet, l'inanition absolue est pratiquement impossible à réaliser. Nous devons donc nous contenter des valeurs obtenues chez les animaux normaux et groupées ci-dessous :

	Valeur	
	la plus faible.	la plus élevée.
Ascidia mentula......................	1,22	4,12
Ostrea edulis........................	5,8	19,2
Tapes decussatus.....................	7,9	10,8
Hirudo medicinalis...................	12,8	19,7
Phascolosoma vulgatum................	2,54	3,36
Asterias rubens......................	12,8	19,5
Actinium mesembryanthemum............	14,3	18,4
Anemone sulcata......................	21,8	31,7

II. Cholestérine. — Chez les vertébrés normaux, la teneur en cholestérine présente des variations assez étendues; mais les chiffres ainsi obtenus n'ont que peu de valeur :

on rapporte en effet à un poids qui comprend toutes les réserves et qui n'est pas celui de la masse active de l'animal. Nous avons donc fait porter nos déterminations sur des animaux morts d'inanition. Chez les invertébrés, pour les raisons précédemment exposées, nous avons dû nous adresser aux animaux normaux.

		Valeur moyenne.	Écart moyen pour 100.
Oiseaux	*Sporæginthus melpodus*	2,58	3,8
	Hypochera cholybeata	2,74	3,5
Souris		3,1	7,2
Perches		1,4	11,4
Tanches		1,4	16,4
Grenouilles		1,4	5
Ascidia mentula		0,29	(2 dosages)
Ostrea edulis		1,3	7,4
Tapes decussatus		1,3	5,0
Hirudo medicinalis		1,7	4,7
Phascolosoma vulgatum		0,54	2,4
Asterias rubens		1,4	10,7
Actinium mesembryanthemum		2,4	4,1
Anemone sulcata		2,32	5,1

De l'examen des valeurs ci-dessus deux points nous paraissent à retenir dès maintenant : 1° *la fixité remarquable de la cholestérine, qui ne varie pas le plus souvent de* 5 *pour* 100 *entre les différents individus de la même espèce;* 2° *l'indépendance absolue que présente la teneur en cholestérine de la structure de l'organisme et de la famille à laquelle il appartient*. On peut constater, en effet, qu'une des valeurs qu'on rencontre le plus fréquemment ($1^g,4$ par kilogramme d'animal) est à la fois celle des poissons, de la grenouille, de l'huître et de l'astérie.

PHYSIOLOGIE. — *Sur quelques propriétés physiologiques du sulfate de galégine*. Note de M. **Georges Tanret**, présentée par M. Dastre.

La galégine est l'alcaloïde que je viens de retirer des graines du *Galega officinalis* (Légumineuses) [1]. Les expériences suivantes, effectuées avec le sulfate (en solution aqueuse, ordinairement à 4 pour 100), montrent quelques-unes des propriétés physiologiques de la nouvelle base.

---

[1] G. Tanret, *Comptes rendus*, 27 avril et 18 mai 1914.

Toxicité. — A dose suffisante, le sulfate de galégine est toxique, aussi bien pour les animaux à sang froid (grenouille) que pour ceux à sang chaud (cobaye, lapin, chien). 2^{cg} à 3^{cg} injectés à la grenouille dans le péritoine amènent, au bout de 10 à 15 minutes, une paralysie totale, avec abolition des réflexes, débutant par les membres postérieurs et s'étendant rapidement au reste du corps : la respiration persiste encore quelque temps, de plus en plus superficielle, et ne cesse totalement qu'au bout de 1 heure environ. Le cœur continue à battre, même après l'arrêt de la respiration, et ne s'arrête qu'au bout de plusieurs heures.

En injection hypodermique ou intrapéritonéale, le sulfate de galégine tue le cobaye en un temps d'autant plus court que la dose injectée est plus élevée. C'est ainsi que la mort survient en 15 minutes pour des doses de $0^{g},23$ à $0^{g},26$ par kilogramme d'animal, en 55 minutes pour une dose de $0^{g},10$, en un temps variant entre 1 heure 45 minutes et 2 heures 10 minutes pour des doses de 3^{cg} à 5^{cg}. Le cobaye a résisté à la dose de $0^{g},01$ et $0^{g},02$. Pendant un temps assez long, l'animal reste indifférent, puis il devient un peu hébété et les phénomènes toxiques se déroulent rapidement, amenant, aux doses supérieures à $0^{g},10$ par kilogramme, la mort en moins de 5 minutes. Le cobaye a d'abord la marche titubante, puis apparaît vite comme frappé de parésie et, insensible à toute piqûre, s'étale, museau à terre, pattes écartées : la paralysie s'établit progressivement; elle est toujours entrecoupée de quelques convulsions cloniques. La respiration devient de plus en plus haletante et la mort survient par asphyxie.

Ce sont à peu près les mêmes phénomènes qui se déroulent chez le lapin. Celui-ci résiste à une injection intraveineuse (veine marginale de l'oreille) de $0^{g},04$ et $0^{g},06$ par kilogramme, qui n'est suivie que d'un abattement passager; la dose de $0^{g},08$ a amené la mort, tantôt brusquement par syncope respiratoire, tantôt en un laps de temps compris entre 40 minutes et 1 heure 25 minutes. En injection sous-cutanée, le lapin a supporté les doses de $0^{g},06$ à $0^{g},08$ par kilogramme; il est mort en 1 heure 5 minutes pour une dose de $0^{g},10$. Par voie stomacale (sonde œsophagienne), il a résisté plus ou moins péniblement à la dose de $0^{g},25$; il a succombé en 2 heures 45 minutes à celle de $0^{g},30$. Dans plusieurs cas on a noté une salivation et un larmoiement assez abondants.

Quatre chiens sont morts en un temps variant entre 40 et 55 minutes, après une injection intraveineuse (saphène) de $0^{g},04$ par kilogramme.

Dans tous les cas on est frappé par la paralysie qui terrasse l'animal et qui, s'étendant aux muscles de la cage thoracique, amène finalement

l'asphyxie. Le mécanisme de cette paralysie peut être étudié d'assez près chez la grenouille. Chez un animal curarisé et auquel on fait ultérieurement une injection de sulfate de galégine, le muscle reste excitable par le courant de pile, direct ou induit; ce n'est donc pas la substance musculaire qui est touchée dans l'intoxication. Le nerf lui-même n'est pas tué par l'alcaloïde; en effet, chez une grenouille complètement paralysée par la galégine, le sciatique est toujours excitable et sa chronaxie reste invariable et voisine de $\frac{3}{10000}$ de seconde. Il semble bien que la moelle soit directement en jeu; à une grenouille intoxiquée, coupons un sciatique et excitons-en le bout central : il n'y a jamais de réflexe de la patte opposée, aussi bien pour des excitations simples d'intensité croissante que pour une tétanisation du nerf. Le pouvoir réflexe de la moelle apparaît donc comme totalement aboli.

Chez la grenouille encore on peut se faire une idée du rôle qui revient à chacun des groupements chimiques qui constituent l'alcaloïde. La galégine résulte, comme je l'ai montré, de la condensation de la méthyl-3-pyrolidine et d'un radical uréogène. Ce dernier peut provenir soit de l'urée, soit de la guanidine; or l'urée n'est aucunement toxique; quant à la guanidine, elle provoque des contractions tétaniques, analogues à celles que donne l'intoxication par la strychnine, et qu'on ne retrouve jamais avec la galégine. La méthyl-3-pyrolidine, injectée sous forme de sulfate, a amené des phénomènes comparables à ceux causés par la galégine : paralysie, abolition (ou plutôt diminution extrêmement marquée) du pouvoir réflexe de la moelle. Il semble donc, au moins pour la grenouille, que la plus grande part du pouvoir toxique de l'alcaloïde revienne au noyau pyrolidique, bien que, à dose équivalente, la méthyl-pyrolidine me soit apparue comme moins toxique que la galégine elle-même.

Action sur le sang et la circulation. — Le sulfate de galégine n'est pas hémolytique. Ajouté au sang *in vitro*, il a toujours amené un retard sensible au temps de coagulation.

Ce n'est pas un poison du cœur. Chez tous les animaux intoxiqués (grenouille, cobaye, lapin), le muscle cardiaque a survécu à l'arrêt de la respiration.

L'action sur la pression sanguine a été mesurée chez le chien (injection dans la saphène, pression carotidienne). A faible dose, $0^{g},01$ par kilogramme, l'injection est accompagnée d'une courte et rapide baisse de pression à laquelle fait suite une hausse graduelle et continue, celle-ci attei-

gnant, en 5 à 6 minutes, 4^{cm} à 5^{cm} de mercure. Elle ne redescend à sa valeur primitive qu'au bout d'une vingtaine de minutes. En même temps, au moins au début, le cœur s'accélère, tandis que la pulsation carotidienne diminue d'amplitude.

A dose toxique, $0^{g},04$ par kilogramme, la pression baisse au bout d'un temps très court : elle tombe plus ou moins vite à quelques centimètres de mercure et ne remonte jamais. L'amplitude des pulsations diminue de plus en plus : le rythme du cœur demeure rapide. La pression décroît progressivement, l'asphyxie s'établit et amène la mort. Durant l'intoxication, l'excitabilité du pneumogastrique est fortement diminuée.

En résumé, la galégine est un alcaloïde doué d'une activité physiologique manifeste et amenant à dose toxique la paralysie de la moelle et des centres nerveux. Il y a sans doute quelque corrélation entre ces faits et les propriétés thérapeutiques qu'on attribue au galéga lui-même, ainsi qu'avec les cas d'intoxication mortelle du bétail causés par cette plante et dont, à plusieurs reprises (¹), on a rapporté des exemples.

MÉDECINE. — *Vaccination contre la rage expérimentale par la sécrétion cutanée muqueuse des Batraciens, puis par le venin de la vipère aspic.* Note de Mme **Marie Phisalix**, présentée par M. Edmond Perrier.

Au cours de recherches sur les venins cutanés des Batraciens, j'ai montré que leur sécrétion muqueuse, inoculée fraîche ou après chauffage, est capable d'immuniser les animaux non seulement contre sa propre action, mais encore contre celle du venin de la vipère aspic (²).

En particulier, des lapins préparés par le mucus de *Salamandra muculosa* résistent constamment à l'inoculation d'une dose plusieurs fois mortelle de venin de vipère.

La comparaison des effets physiologiques de la sécrétion muqueuse des Batraciens, du venin de vipère et du virus rabique, où le symptôme commun est la paralysie, m'a conduite à rechercher quelle résistance les

(¹) Blanchard, *Journal de Médecine vétérinaire et de Zootechnie*, 1888; Bieler, *Ibid.*, 1889. — Moussu et Desaint, *Recueil de Médecine vétérinaire*, 1907. — Je dois la connaissance de ces faits à l'obligeance éclairée du Dr Delmer, d'Alfort.

(²) Mme Phisalix, *Propriétés vaccinantes du venin muqueux cutané des Batraciens contre lui-même et contre le venin de la vipère aspic* (*Comptes rendus du Congrès international de Zoologie*, Monaco, mars 1913, p. 218-222).

animaux immunisés successivement par deux venins paralysants offriraient à la rage expérimentale, communiquée par le virus fixe.

Expérience. — A cet effet, trois lapins, pesant respectivement 1600g, 1800g et 2030g, ont été préparés, d'abord par quatre inoculations intraveineuses de mucus de *Salamandra muculosa* faites à 3 jours d'intervalle les unes des autres. Le mucus de Salamandre a été choisi entre tous ceux qui ont les mêmes propriétés parce que l'ébullition, qui permet de le rendre aseptique, ne lui fait pas perdre ses qualités toxiques et immunisantes. Il en a été injecté chaque fois 3^{cm^3}, correspondant à la quantité que peut fournir le lavage de quatre sujets mis en sudation par les vapeurs d'éther ou de chloroforme.

3 jours après la dernière inoculation de mucus, les lapins ont reçu, dans le péritoine, une dose massive de 10^{mg} de venin de vipère, en solution aqueuse au $\frac{1}{1000}$, dose plus de deux fois mortelle pour les témoins, et qui a entraîné la mort de ceux-ci en moins de deux heures. *Les lapins préparés ont résisté.*

6 jours après l'inoculation du venin de vipère, les deux premiers lapins reçoivent du virus fixe (virus qui, dans toutes les expériences, m'a été très obligeamment fourni par l'Institut Pasteur de Paris). L'un des sujets est inoculé sous la conjonctive d'un œil et dans la chambre antérieure de l'autre œil; l'autre lapin reçoit aussi du virus fixe dans la chambre antérieure d'un œil et, en outre, sous les méninges après trépanation.

On sait, depuis les expériences de Pasteur et Roux, Galtier, Leclainche, que le virus fixe introduit par une seule de ces voies de pénétration entraîne à coup sûr la mort des lapins normaux; les cas de résistance, tels que celui observé par M. Viala [1], sont tellement rares, qu'ils font l'objet d'une mention toute spéciale.

Ces deux lapins n'ont manifesté aucun symptôme de rage; l'un d'eux, une femelle gravide, a été conservé pendant 10 mois et a mis bas des lapereaux très vigoureux.

Le troisième lapin, qui avait été affaibli par une très forte réaction après l'inoculation de venin de vipère, n'a, pour cette raison, reçu le virus fixé dans le cerveau que 13 jours après l'épreuve par ce venin; les premiers symptômes rabiques ont apparu le 10e jour, et il est mort, paralysé, le 15e jour; la période pendant laquelle on pouvait le supposer immunisé a donc été très courte.

Pour connaître la durée de l'immunité conférée aux deux premiers lapins qui avaient résisté au virus fixe, l'épreuve par inoculation intracérébrale de virus fixe, après nouvelle trépanation, a été répétée au bout de six semaines pour le premier lapin, au bout de six mois pour le second : le premier a encore résisté, le second est mort de rage dans le même temps que le témoin : ce qui montre, d'une part, que l'immunité conférée n'est pas très durable (elle n'a toutefois pas été essayée entre la sixième semaine

---

(1) J. Viala, *Note sur une lapine naturellement réfractaire à la rage* (*Ann. de l'Inst. Pasteur*, n° 3, 1912, p. 239).

et six mois) et, d'autre part, qu'il ne s'agit pas d'une simple coïncidence d'immunité naturelle chez les lapins.

Afin d'éclairer le mécanisme de la vaccination, j'ai recherché si l'un des deux venins, employé seul, suffirait à créer l'immunité, et si l'un des deux avait une action prédominante : à cet effet, deux autres séries de trois lapins ont été préparées : les sujets de l'une n'ont reçu que du mucus de salamandre par injections intraveineuses ; ceux de l'autre ont été immunisés par des doses croissantes de venin de vipère : aucun de ces lapins n'a résisté à l'inoculation intracérébrale de virus fixe.

Les lapins ayant reçu le mucus seul sont morts respectivement en 12, 16 et 22 jours; ceux qui ont eu du venin de vipère en 12, 15 et 45 jours, un seul dans chaque série étant mort plus tardivement que les témoins.

En résumé, les lapins immunisés successivement contre le venin cutané muqueux de la salamandre terrestre et contre le venin de la vipère aspic résistent à l'inoculation intracérébrale du virus rabique fixe, inoculation toujours mortelle pour les lapins normaux; mais ni l'un ni l'autre des venins, utilisé seul, ne confère une immunité suffisante pour résister à cette épreuve; ils ne sont capables que de retarder, dans la proportion d'un tiers des cas en moyenne, l'éclosion des symptômes rabiques.

BIOLOGIE GÉNÉRALE. — *La conductivité électrique chez les œufs d'Anoures vierges, activés ou fécondés*. Note [1] de M. E. **Bataillon**, présentée par M. Y. Delage.

J'ai montré comment le suc hépato-pancréatique de crustacés, appliqué aux stocks de Batraciens dépouillés de leur gangue par le cyanure, détruit les œufs vierges et respecte les œufs activés ou fécondés. Mais le changement d'état, qui se traduit par la résistance des matériaux, n'est pas immédiat. Il y a, entre l'instant de l'activation et celui où la réaction se manifeste, un intervalle qui, dans mes essais, varie de 10 à 30 minutes suivant le type considéré. La thèse de la perméabilisation, soutenue par Lillie et Mac Clendon m'amenait, à mon tour, à mesurer la résistance pendant cette période.

Des œufs utérins de *Rana fusca* ou de *Bufo calamita* remplissent une boîte rectangulaire à fond de paraffine. Deux parois opposées verticales sont des lames de verre.

(1) Présentée dans la séance du 29 juin 1914.

Les deux autres sont les électrodes, de $1^{cm^2},5$ de section, et distantes de 1^{cm}. Les fils qui en partent sont raccordées avec le pont de Wheastone. Après mesure de la résistance, on les relie à la bobine qui sert aux expériences d'activation. L'activation demande 15 secondes. Immédiatement après, les fils sont de nouveau reliés au pont, et les mesures se succèdent à différents intervalles.

Voici les résultats de deux opérations portant sur deux genres différents :

Mesures de résistance.

Œufs de *Rana fusca*. État.	Résistance en ohms.	Œufs de *Bufo calamita*. État.	Résistance en ohms.
Vierges	245	Vierges	278
Électrisés depuis 4 minutes	219	Électrisés depuis 3 minutes	235
10 »	219	24 »	222
20 »	222	40 »	237
32 »	234	90 »	237
65 »	234		
90 »	238		

Il y a *un accroissement indéniable de conductibilité après l'application des chocs induits. Mais bientôt cette conductibilité diminue, sans toutefois revenir à ce qu'elle était chez l'œuf vierge.* Il convient de remarquer : 1° que les mesures sont faites sur des œufs non immergés après l'activation; 2° que l'expérience porte sur un temps limité, afin que le contrôle soit possible. Par exemple, les œufs de Grenouille de la première opération reportés à l'eau au bout de 1 heure et demie (les mesures étant achevées) sont en parfait état : *ils s'orientent tous et s'incisent irrégulièrement dans la suite.*

Ce qui nous frappe le plus dans cette expérience, c'est, *à partir de* 30 *minutes environ, un relèvement significatif de la résistance.* Il y a une *concordance remarquable entre ce relèvement et l'instant où l'œuf activé devient réfractaire au suc hépato-pancréatique.*

Divers essais sur les œufs nus, activés à la sortie du cyanure, ont révélé des variations comparables. Il semble qu'ici l'absence de gangue donne plus de garanties d'exactitude; mais les matériaux sont d'une grande fragilité et, entassés dans la cuve, ils s'altèrent partiellement au cours de l'opération. Je note simplement le parallélisme des résultats.

Pour Lillie, les deux traitements successifs appliqués par Loeb à l'œuf d'Oursins ont deux effets de même ordre, mais antagonistes : l'activation accroît la perméabilité, le traitement hypertonique l'abaisse.

J'ai relevé chez les Batraciens un *abaissement spontané* de conductivité, consécutif à la hausse d'activation. Mais on pourrait penser au moins que le deuxième facteur accentue la deuxième oscillation et réalise un *optimum de résistance*.

Pour me renseigner sur ce point avec des stocks homogènes, le mieux était d'étudier les variations qui se manifestent *à la fécondation*.

J'ai usé de diverses techniques, mais je ne donnerai ici qu'une opération faite sur des œufs de *R. esculenta, avec le dispositif décrit ci-dessus*.

Mis au contact du sperme pendant 5 minutes seulement, le matériel utérin, soigneusement égoutté, était porté immédiatement dans la cuve à expériences, de façon que l'imbibition fût réduite au minimum, et que les mesures pussent commencer avant que la traversée des spermatozoïdes fût achevée.

Ces mesures faites, on s'assura que *tous les œufs* étaient bien fécondés et évoluaient normalement.

Mesures de résistance (œufs de *Rana esculenta* fécondés).

Temps après l'imprégnation.	Résistance en ohms.
9 minutes	811
12 »	707
15 »	753
16 minutes ½	776
19 minutes	776
24 »	776
30 »	788
38 »	788
45 »	788
48 »	788

Si nous adoptons le nombre 811 pour la résistance des œufs encore vierges (non touchés par le sperme) de façon à apprécier la chute et le relèvement de fécondation avec les nombres 707 et 788, *il est visible que ces oscillations sont, non seulement parallèles, mais (aussi rigoureusement que possible) proportionnelles à celles des œufs activés de* Rana fusca [1].

(1) On pourrait noter qu'ici les oscillations sont plus rapides. Mais j'ai déjà fait remarquer, pour l'action du suc hépato-pancréatique, qu'il y a des variantes spécifiques et individuelles. Avec un autre dispositif comportant une résistance beaucoup plus forte, le minimum sur des *œufs fécondés de Rana fusca* n'était atteint qu'après 35 minutes, le relèvement débutant vers 45 minutes. En défalquant les quelques minutes nécessaires au transport du sperme, il y avait concordance avec le cas des œufs activés.

L'action comparative des liqueurs chromo-acétiques de faible concentration nous a révélé, par ailleurs, les *mêmes déformations sur les matériaux activés ou fécondés* : les déformations ne se produisent pas sur les œufs vierges. Cette différence frappante ne me permet pas d'interpréter la deuxième oscillation de la courbe de résistance comme marquant un retour vers l'état initial de l'œuf vierge. L'accroissement de conductibilité, au début, peut répondre à une dissociation, à la libération de certains ions; le retour ultérieur à l'état spumeux restaure une structure qui, chez l'œuf vierge, était profondément troublé.

Loeb et Wasteneys se sont assurés récemment que le traitement correcteur hypertonique n'introduit aucun changement appréciable dans les oxydations de l'œuf d'Oursin *activé*; que l'hypertonie n'accélère pas davantage les oxydations sur l'œuf *fécondé*.

En résumé, s'il y a bien, au départ d'une évolution parthénogénésique, deux temps séparables expérimentalement, *rien* actuellement, *en dehors des mouvements internes*, ne nous permet de définir *le second : ni les oxydations, ni l'action osmotique des fixateurs faibles, ni la résistance à des agents destructeurs* (*tel le suc hépato-pancréatique de crustacés appliqué à l'œuf de batraciens*), *ni la conductibilité ou la perméabilité. Aucune des techniques visées ne nous laisse apercevoir ce que le traitement dit régulateur*, *ou même la la fécondation*, *pourraient ajouter aux effets directs de l'activation simple.*

ZOOLOGIE. — *Sur la reproduction et la fécondité de la Galéruque de l'Orme* (Galerucella luteola *F. Müller*). Note de M. **Lécaillon**, présentée par M. Henneguy.

La Galéruque de l'Orme est un Coléoptère de la famille des Chrysomélides, qui vit dans toute l'Europe, en Algérie et aux États-Unis. Elle se nourrit, à l'état larvaire comme à l'état adulte, des feuilles de l'Orme commun (*Ulmus campestris*), et l'on sait qu'elle cause souvent, aux Ormes des places publiques, des parcs et des avenues, un dommage considérable. Parfois, en effet, la presque totalité des feuilles de ces arbres, par suite de l'abondance des Galéruques, sont réduites à leur pétiole et à leur réseau de nervures. Quand le même phénomène se reproduit plusieurs années de suite, les arbres sont en grand danger de périr.

On peut se demander si l'abondance parfois extraordinaire des Galé-

ruques est due à ce que les femelles de ces insectes sont très fécondes, ou à ce qu'il y aurait deux générations annuelles. Actuellement, aucun fait certain ne permet de répondre à cette question. A la suite d'observations que j'ai faites cette année sur des Galéruques vivant sur les Ormes des environs de Toulouse et sur des Galéruques élevées au Laboratoire d'Histoire naturelle de la Faculté des Sciences, je puis apporter certaines précisions à ce sujet (sauf sur le point relatif à l'existence d'une seule ou de deux générations annuelles).

a. D'après différents auteurs, les œufs sont déposés, sous les feuilles d'Orme, en groupes d'une vingtaine environ. En réalité, le nombre d'œufs contenu dans chaque groupe est très variable. En recueillant au hasard le 14 juin 1914 (à cette date les Galéruques sont en pleine période de reproduction), 19 feuilles d'Orme portant des pontes, j'ai trouvé les chiffres suivants : 1 groupe de 40 œufs, 1 groupe de 32, 1 groupe de 30, 2 groupes de 27, 1 groupe de 26, 1 groupe de 25, 2 groupes de 24, 2 groupes de 21, 1 groupe de 19, 1 groupe de 17, 3 groupes de 16, 1 groupe de 15, 1 groupe de 14, 1 groupe de 11, 2 groupes de 10, 1 groupe de 6, 1 groupe de 5, 1 groupe de 4 et 1 groupe de 2.

b. En isolant des feuilles capturées au printemps, dès le début de l'apparition des Galéruques, et en les plaçant dans des conditions de milieu aussi favorables que possible, j'ai constaté qu'elles peuvent pondre, même si l'on ne les laisse pas s'accoupler, pendant une période s'étendant parfois jusqu'à un mois et demi. C'est ainsi qu'une femelle capturée le 27 avril 1914 commença à pondre le 4 mai suivant et ne mourut que le 21 juin, après avoir pondu 513 œufs répartis en 22 pontes (chaque ponte comprenait en général 2 ou plusieurs groupes d'œufs). Voici le détail de ces pontes :

1re ponte	4	mai	20 œufs en	1 groupe de 11 » 8 œuf isolé 1
2e »	6	»	19 »	1 groupe de 8 » 11
3e »	7	»	12 »	1 groupe de 11 œuf isolé 1
4e »	7-8	»	14 »	1 groupe de 12 » 2
5e »	10-11	»	27 »	1 groupe de 11 » 6 » 10

6e ponte............	13	mai	27 œufs en	1 groupe de 9
				» 7
				» 10
				œuf isolé 1
7e »	15-16	»	15 »	3 groupes de 5
8e »	17-18	»	25 »	1 groupe de 8
				» 2
				» 4
				» 6
				» 5
9e »	19-20	»	23 »	1 groupe de 10
				» 4
				» 8
				œuf isolé 1
10e »	21-22	»	16 »	1 groupe de 9
				» 7
11e »	22	»	18 »	1 groupe de 8
				2 groupes de 3
				1 groupe de 4
12e »	23-24	»	27 »	1 groupe de 2
				» 9
				» 16
13e »	27-28	»	30 »	1 groupe de 26
				» 4
14e »	2	juin	37 »	1 groupe de 15
				» 10
				» 12
15e »	5-6	»	23 »	en un seul groupe.
16e »	6	»	24 »	en un seul groupe.
17e »	8	»	28 »	2 groupes de 14
18e »	10-13	»	29 »	1 groupe de 14
				» 10
				» 5
19e »	14-15	»	24 »	1 groupe de 9
				» 8
				» 7
20e »	15-16	»	24 »	en un seul groupe.
21e »	17	»	23 »	en un seul groupe.
22e »	19	»	28 »	1 groupe de 14
				2 » 7

Totaux 22 pontes — 513 œufs disposés en 56 groupes (y compris les œufs isolés).

Les autres femelles, capturées et élevées dans les mêmes conditions, m'ont donné des résultats analogues avec un total d'œufs cependant un peu moins élevé et très variable avec chaque femelle.

Il convient de remarquer que les Galéruques, sur les Ormes, sont rares à la fin d'avril et ne deviennent communes qu'un peu plus tard. Par contre, des adultes existent encore au commencement de juillet et continuent à pondre même actuellement (4 juillet). On peut se demander si ces adultes doivent être rangés dans la catégorie de ceux qui apparaissent au printemps ou s'ils proviennent d'œufs pondus par ceux-ci. Pour l'instant on ne peut rien affirmer à ce sujet.

De l'ensemble de mes observations résultent les faits suivants : aux environs de Toulouse, la période de reproduction de la Galéruque de l'Orme s'étend depuis le début du mois de mai jusqu'au delà du début de juillet. Le nombre d'œufs pondus par chaque femelle est beaucoup plus grand qu'on ne le croyait jusqu'ici, puisque des femelles élevées en captivité peuvent pondre plus de 500 œufs. Pendant toute la période de reproduction, on constate que mâles et femelles prennent une abondante nourriture (ils criblent de trous les feuilles qu'on leur donne). Les femelles, qui vivent en liberté sur les Ormes, ne pondent pas tous leurs œufs sur la même feuille ; elles passent d'une feuille à une autre et même volent très souvent d'un arbre à un autre. On constate d'ailleurs que les larves provenant d'un même groupe d'œufs se dispersent également sur différentes feuilles dès qu'elles ont acquis une certaine grosseur.

BACTÉRIOLOGIE. — *De la période de latence du spirille chez le Pou infecté de fièvre récurrente.* Note [1] de MM. **Ed. Sergent** et **H. Foley**, présentée par M. Roux.

Dans une Note précédente, nous avons montré que le sang des convalescents de fièvre récurrente est virulent pendant toute la durée de la première période d'apyrexie, sans cependant contenir de Spirilles visibles. Il était intéressant de rechercher si des faits analogues existent chez le second hôte du Spirille.

Nous avons démontré, en 1908-1909 [2], que le second hôte du virus

[1] Présentée dans la séance du 29 juin 1914.

[2] *Bull. Soc. Path. exot.*, t. I, n° 3, mars 1908, p. 176; *Ann. Inst. Past.*, t. XXIV, mai 1910.

de la fièvre récurrente est le Pou, ce qu'avaient pressenti Mackie et Manteufel en 1907. Notre démonstration était basée sur :

1° Une étude *épidémiologique* en un milieu très favorable;

2° *L'expérimentation*, la maladie étant conférée à des singes par l'inoculation de Poux prélevés depuis 1 à 8 jours sur des spirillaires en accès;

3° L'expérience capitale de la transmission de la maladie à deux sujets sains, isolés dans des locaux désinfectés, par l'intermédiaire de couvertures contenant des Poux infectés.

Le rôle des Poux était ainsi bien établi expérimentalement; l'étude morphologique restait à faire.

Nous avions déjà vu, en 1908 ([1]), que le liquide de broyage du corps d'un Pou nourri 6 jours auparavant sur un malade de fièvre récurrente avait été infectant pour le singe, bien que ce liquide de broyage placé en totalité entre une lame et une lamelle et très minutieusement examiné à frais avant l'inoculation ne montrât aucun Spirille.

Nous avons vu de nouveau, en 1911 ([2]), dans des expériences où 5 singes furent infectés par l'inoculation de corps broyés de Poux nourris sur un spirillaire de 1 à 8 jours avant, que le virus existant dans le corps de ces Poux échappait à l'examen microscopique.

Les constatations de F.-P. Mackie ([3]) contredisaient sur ce point les nôtres. Cet auteur vit, aux Indes, que les Spirilles se multiplient activement dans le corps des Poux. A partir des repas infectants, la multiplication des Spirilles se fait d'une façon continue, elle a lieu surtout dans la cavité stomacale et elle atteint son maximum dès le 3e jour.

Plus tard, C. Nicolle, L. Blaizot et E. Conseil ([4]), étudiant comme nous-mêmes le Spirille de la fièvre récurrente nord-africaine (*Sp. berbera*, Sergent et Foley, 1910), expliquèrent que nous n'avions pas trouvé de Spirilles dans le corps des Poux 6 jours après le repas infectant, en constatant, par l'ultramicroscope, la disparition rapide des Spirilles du corps des Poux nourris de sang Spirillaire, et leur réapparition loin-

---

([1]) *Loc. cit.*

([2]) *C. R. Soc. Biol.*, t. LXX, 24 juin 1911, p. 1039, et *Bull. Soc. Path. exot.*, t. IV, 12 juillet 1911, p. 440.

([3]) F.-P. Mackie, *The part played by* Pediculus corporis *in the transmission of relapsing fever* (*Brit. med. Journ.*, 14 décembre 1907, p. 1708) et *The body louse* (Pediculus vestimenti) *as a disease-carrier. The body louse as a carrier of relapsing fever* (*Third meeting of the general malaria Committee*, Madras, novembre 1912).

([4]) *Comptes rendus*, 10 juin et 26 août 1912, et *Étiologie de la fièvre récurrente. Son mode de transmission par les Poux* (*Ann. Inst. Pasteur*, n° 3, 25 mars 1913).

taine dans la cavité lacunaire. La date la plus précoce de réapparition des Spirilles a été le 8e jour; leur persistance n'a pas été notée après le 19e jour.

Nous avons repris cette année l'étude de cette question, en joignant aux recherches d'ordre morphologique des recherches expérimentales parallèles, et en opérant sur des séries plus complètes et plus nombreuses que celles des auteurs précédents.

I. *Recherches morphologiques.* — Après le repas infectant, les Poux sont nourris sur sujets sains. On examine quotidiennement un certain nombre de Poux, en les écrasant sur des lames que l'on colore au Giemsa.

Lot I. — Poux ayant fait un seul repas infectant. Au moins 4 Poux examinés journellement jusqu'au 14e jour.

Du 1er au 11e jour, sur 45 Poux, 0 spirillaire.

Des Spirilles sont vus le 12e, le 13e et le 14e jour, de plus en plus nombreux.

Au total, du 12e au 14e jour, sur 12 Poux, 5 spirillaires.

Lot II. — Poux ayant fait deux repas infectants. Au moins 4 Poux examinés journellement jusqu'au 16e jour.

Au bout de 5 heures, sur 6 Poux, 3 spirillaires.

Au bout de 24 heures, sur 6 Poux, 1 spirillaire.

Du 2e au 10e jour, sur 34 Poux, 0 spirillaire.

Du 11e au 16e jour, sur 20 Poux, 5 spirillaires.

Lot III. — Dans une série incomplète nous avons trouvé des Poux spirillaires jusqu'au 25e jour après le dernier repas infectant possible.

Lot IV. — Plus de 500 Poux ayant fait un seul repas infectant copieux, placés pendant 2 heures sur un malade à Spirilles très nombreux.

Au moins 11 Poux examinés journellement jusqu'au 11e jour.

Du 1er au 11e jour, sur 122 Poux, 0 spirillaire.

II. *Recherches expérimentales.* — Des Poux prélevés sur des sujets sains, ayant fait un seul repas infectant, puis nourris sur des sujets sains, sont broyés et inoculés à des singes.

Le repas infectant des Poux ayant eu lieu :

				Infection.
1 jour auparavant,	5 singes sont inoculés		....	1
2	»	5	»	3
3	»	6	»	1
4	»	4	»	1
5	»	1	»	1
6	»	4	»	4
8	»	1	»	1
9	»	2	»	0
10	»	1	»	0
11	»	1	»	0

Il apparaît donc que, durant les 8 premiers jours qui suivent le repas infectant du Pou, intervalle pendant lequel on ne voit pas de Spirilles dans le corps de ce Pou, celui-ci contient cependant un virus infectant.

Le fait est particulièrement frappant pour le lot IV ci-dessus. Sur 122 Poux examinés du 1er au 11e jour, aucun ne contenait de Spirilles à l'examen microscopique. Or, du même lot :

10 Poux ont été inoculés le		3e jour	....	pas d'infection du singe.
10	»	» 5e	»	*le singe a été infecté.*
10	»	» 10e	»	pas d'infection.
10	»	» 11e	»	pas d'infection.

En conclusion, pendant les 8 jours qui suivent le repas infectant, le corps des Poux ne contient pas de Spirilles; ceux-ci réapparaissent ensuite. Cette réapparition a été vue, pour la première fois, en 1912, par C. Nicolle et ses collaborateurs. Mais, comme nous l'avons signalé déjà en 1908 (1), en 1910 (2) et en 1911 (3), les Poux des 8 premiers jours, qui ne renferment aucun Spirille visible, contiennent cependant un virus infectant.

Nous sommes donc conduits à admettre que le virus de la fièvre récurrente, outre sa forme spirillaire, peut revêtir une autre forme très petite, également virulente. Il prend cette forme, soit dans les périodes d'apyrexie qui séparent les accès de récurrente chez l'Homme, soit dans la période qui suit le repas infectant chez le Pou. L'évolution de cette forme très petite dure chez l'Homme, comme chez le Pou, 8 jours en moyenne. L'existence d'un cycle évolutif est un argument en faveur du rattachement du Spirille de la fièvre récurrente aux Protozoaires.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Influence de la minéralisation des caséines sur leur solubilité.* Note de M. L. Lindet, présentée par M. Schlœsing père.

On sait que, dans les laits de vache, la quantité de caséines totales est assez constante et s'élève à environ 35g par litre ; la présure caille de 27g à 29g de la caséine α, qui était en suspension colloïdale, et il reste dans le sérum de 6g à 8g de caséines α et β solubles (4). Dans les colostrum, la

(1) *Loc. cit.*
(2) *Loc. cit.*
(3) *Loc. cit.*
(4) *Comptes rendus*, t. 157, p. 307.

quantité de caséines totales est beaucoup plus considérable et sujette à de plus grandes variations ; je l'ai vu osciller de 83^g à 145^g par litre ; la présure y fournit également de la caséine α, identique à la précédente, à en juger par son pouvoir rotatoire ($\alpha_D = -116°,7$), et un sérum dont on peut isoler un mélange des deux caséines α et β, cette dernière dominante (de 64 à 81 pour 100 des deux caséines), et dont le poids global a représenté de 39^g,8 à 88^g,2 par litre.

Chacune des caséines se sépare avec les éléments minéraux, acide phosphorique et chaux, qui lui sont propres, étant intimement liés à la matière albuminoïde. Dans mes expériences, la caséine α était extraite, par la présure, d'un colostrum ou d'un lait écrémé, et le mélange des deux caséines solubles α et β était précipité par son volume d'alcool méthylique ou éthylique additionné de 5 pour 100 d'acide phénique [1].

J'ai montré que dans un lait les caséines sont solubilisées par le lactose et les éléments minéraux du sérum, chlorures, phophates et citrates alcalins [2]; mais cette théorie semble en défaut si l'on cherche à expliquer la présence, dans le colostrum, d'une aussi grande quantité de caséines solubles, attendu que le sérum de celui-ci, s'il renferme sensiblement deux fois plus de chlorures alcalins, n'est pas plus riche en phosphates alcalins et est plus pauvre en citrates alcalins et en lactose.

J'ai pu expliquer cependant cette anomalie apparente en constatant deux faits : d'une part, les caséines solubles du colostrum sont moins minéralisées que celles du lait normal; d'autre part, les caséines sont d'autant plus solubles dans les éléments du sérum qu'elles sont moins minéralisées.

I. En opérant, comme il a été dit plus haut, pour isoler les caséines solubles avec leurs éléments minéraux, j'ai constaté que ces caséines solubles du lait renferment de 4,61 à 8,36 pour 100 d'acide phosphorique et de 7,22 à 14,97 pour 100 de chaux, alors que dans les caséines solubles du colostrum, je n'ai pas vu ces chiffres s'élever au delà de 1,40 pour l'acide phosphorique, et de 1,49 pour la chaux, et qu'ils se sont même abaissés à 0,60 et 0,37. La caséine α s'est montrée également, mais avec un moindre

---

(1) Dans une Communication précédente, j'avais préconisé l'emploi de l'acide lactique, en présence d'acide phénique, pour isoler les caséines solubles ; l'acide lactique, qui permet de filtrer le précipité, a l'inconvénient de dissoudre le phosphate de chaux qui appartient aux caséines.

(2) *Loc. cit.*

écart, plus pauvre en matières minérales dans le colostrum que dans le lait normal.

II. Pour démontrer l'influence de la minéralisation des caséines sur leur solubilité, je présenterai trois séries d'expériences :

a. Quand on traite de la caséine α par de l'acide acétique faible pour lui enlever sa chaux et son phosphate de chaux, et qu'on lave à l'eau, on remarque que, au moment où la neutralité est atteinte, la caséine passe à travers le filtre; sa solubilité peut atteindre 4^{g} par litre, alors que si elle contenait encore la totalité de ses éléments minéraux, sa solubilité serait nulle. De même, mise en présence des sels alcalins du sérum, cette caséine déphosphatée et décalcifiée se dissout dans une proportion qui a atteint jusqu'à 28^{g} par litre, alors qu'à l'état normal sa solubilité serait comprise entre 3^{g} et 5^{g} [1]. Je n'ai pu faire la même expérience sur les caséines solubles; l'acide phénique employé pour les précipiter les insolubilisant à tout jamais.

b. J'ai cherché à provoquer la rétrogradation des caséines solubles, en ajoutant à du sérum de colostrum, riche à 88^{g} de ces caséines par litre, de l'acide phosphorique que j'ai ensuite saturé par la chaux; la solubilité de ces caséines est alors tombée à 6^{g},40, c'est-à-dire au chiffre qu'on trouve dans le lait normal. Les mêmes éléments de sérum avaient donc dissous, dans le premier cas, dix fois plus de caséine que dans le second.

c. J'avais pensé que la dialyse, soit d'un sérum de lait séparé par la présure, soit d'un sérum artificiel, obtenu en dissolvant de la caséine α par addition de lactose et de sels alcalins, aurait pour effet, au fur et à mesure que les dissolvants disparaîtraient, de laisser déposer les caséines. Il n'en a rien été et j'ai constaté au contraire que la caséine dialysée de ses sels et de son sucre restait soluble dans l'eau; j'ai pu obtenir ainsi, en évitant au moyen d'essence de moutarde toute altération, des solutions qui contenaient jusqu'à 4^{g},2 par litre de caséine α; celle-ci avait conservé son pouvoir rotatoire. Cette solubilisation est due à ce que 70 pour 100 de l'acide phosphorique, dans le cas du sérum naturel, et 79 pour 100, dans le cas du sérum artificiel, ont traversé la membrane dialytique à l'état de phosphate de chaux, par l'intermédiaire des sels alcalins et du lactose. La caséine était donc devenue soluble dans l'eau, parce qu'elle avait perdu la plus grande partie de son phosphate de chaux.

Nous devons donc conclure que la solubilité des caséines dans les éléments du sérum, et même dans l'eau, est d'autant plus grande que celles-ci sont moins minéralisées.

---

[1] Le sérum de colostrum, qui renfermait 88^{g} de caséines solubles totales par litre, m'a fourni, à l'analyse, 24^{g} de caséine α et 64^{g} de caséine β.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Sur les substances protéiques de l'* Aspergillus niger. Note de MM. **Pierre Thomas** et **Robert C. Moran**, présentée par M. Roux.

L'un de nous a pu isoler de la levure deux substances protéiques nouvelles, présentant l'une les caractères d'un protéide, l'autre ceux d'une albumine [1]. Nous avons soumis à une technique analogue l'*Aspergillus niger*, végétal appartenant à un groupe assez voisin de celui des levures, et nous avons réussi à y mettre en évidence la présence de deux substances correspondant à celles de la levure.

La première, facile à isoler, est insoluble dans l'eau, peu soluble dans les solutions de sel marin à 10 pour 100, soluble dans la soude, l'ammoniaque, l'eau de chaux, les carbonates alcalins. Elle est précipitée par les acides minéraux; l'acide acétique la précipite également, mais le précipité est soluble dans un excès; l'acide tartrique la dissout et ne la précipite à aucun moment. Il est à noter que l'acide phosphorique ne précipite pas les solutions dans l'eau de chaux.

Cette substance contient de 12,3 à 12,9 pour 100 d'azote, 0,7 pour 100 environ de phosphore et 0,5 à 0,6 pour 100 de soufre. Elle donne la réaction xanthoprotéique, celle du biuret, et assez faiblement celle de Millon. La réaction glyoxylique de Hopkins est très nette, celle de Molisch très intense. La réaction de Ehrlich-Pröscher, intense, montre la présence de la glucosamine. Un caractère intéressant est la coloration verte que donne cette substance, à froid, avec l'acide chlorhydrique ; à la longue, ou rapidement si l'on chauffe, cette coloration fait place à une teinte violette, c'est-à-dire à la réaction ordinaire de Lieberman. Peut-être cette substance contient-elle, dans le complexe hydrocarboné qui fait partie de sa molécule, à la fois des chaînes en C^5 et en C^6, car elle donne par chauffage ménagé avec l'orcine chlorhydrique un précipité violacé avec coloration verte du liquide, tandis que par chauffage avec la phloroglucine chlorhydrique elle donne un assez abondant précipité rouge foncé.

Nous devons également signaler que cette substance ne donne aucune coloration lorsqu'on la fait bouillir avec une solution alcaline d'oxyde de plomb, ce qui indique l'absence de soufre sous forme de cystine. La petite

---

(1) P. Thomas, *Comptes rendus*, t. 156, 1913, p. 2024.

quantité de soufre présente n'est pas cependant sous forme de combinaison minérale, car la substance ne laisse après combustion qu'une trace de cendres indosable.

Nous avons cherché à déterminer la concentration en ions H nécessaire pour produire le début de la précipitation, dans les solutions alcalines. On trouve ainsi une valeur de p_H très voisine de 4, ce qui correspond à un point situé un peu au delà de la neutralité à l'hélianthine, et voisin du point de précipitation de la caséine. Il faut noter que, lorsqu'on emploie l'acide phosphorique comme précipitant, ce point correspond en même temps à la précipitation maximum, des quantités plus grandes d'acide produisant une redissolution.

Afin d'avoir une indication sur la répartition de l'azote dans la molécule de cette substance, nous l'avons hydrolysée en employant la méthode de Hausmann modifiée par l'un de nous au cours de ses recherches sur les matières protéiques de levure [1]. Voici les chiffres trouvés, en regard desquels nous avons placé ceux qui correspondent à la même opération, effectuée sur le protéide de levure (ces résultats sont exprimés en pour 100 de l'azote total) :

	Aspergillus.	Levure.
Azote ammoniacal	6,81	6,86
» humide	4,00	4,02
» basique ou diaminé	15,63	26,67
» monoaminé	73,08	60,39

Il ressort de cette comparaison que notre produit est caractérisé par une plus faible proportion d'azote basique, avec augmentation correspondante de l'azote monoaminé.

Cette différence dans la constitution n'empêche pas les deux substances extraites, soit de l'*Aspergillus*, soit de la levure, de montrer des propriétés assez semblables pour qu'il soit permis, dans l'état actuel de la classification des albuminoïdes, de les ranger dans le même groupe. Ce sont des protéides phosphorés voisins de la caséine. On peut d'ailleurs justifier le rapprochement, déjà basé sur un ensemble de propriétés générales, en s'appuyant sur la communauté d'origine. De même que la caséine paraît résulter de la rupture de la molécule d'un nucléoprotéide, avec séparation des bases puriques, les protéides de levure et d'*Aspergillus* semblent dériver des nucléoprotéides existant dans les cellules de ces champignons. Pour ces deux

(1) P. Thomas et S. Kolodziejska, *Comptes rendus*, t. 157, 1913, p. 243.

dernières substances protéiques, l'expérience montre qu'elles prennent naissance absolument dans les mêmes conditions et sous l'influence d'agents lytiques certainement très voisins. La difficulté presque insurmontable que présente la préparation des nucléoprotéides correspondant aux protéides phosphorés déjà isolés nous a jusqu'à présent empêchés de donner la démonstration directe de cette hypothèse, mais nous avons pu l'appuyer déjà sur un certain nombre d'expériences qui montrent le parallélisme d'action de ces agents.

Nous avons pu trouver, à côté du protéide phosphoré de l'*Aspergillus niger*, une albumine coagulable. Cette substance est présente en quantité trop minime, dans les conditions actuelles de nos expériences, pour que nous puissions en donner les caractères avec certitude; nous comptons d'ailleurs améliorer la méthode de préparation de ce produit.

M. Gandillot adresse un Mémoire intitulé : *Transformations d'énergie par interférence.*

(Renvoi à l'examen de M. A. Blondel.)

A 16 heures et quart, l'Académie se forme en Comité secret.

COMITÉ SECRET.

Rapport *de la Commission chargée de proposer pour l'année* 1914 *la répartition du* Fonds Bonaparte.

(Cette Commission, qui comprend le Prince Bonaparte comme membre de droit, se compose cette année de MM. Appell, président de l'Académie; Violle, P. Villard, E. Perrier, L. Guignard, Haller, Adolphe Carnot; G. Darboux, rapporteur.)

La Commission n'a pas eu à examiner moins de soixante demandes de subvention. Elle vous propose d'accorder :

1° Une somme de 2000^{fr} à M. Pierre Breteau, docteur ès sciences, pharmacien-major de 1re classe, pour lui permettre de poursuivre ses

recherches sur l'emploi du palladium en Analyse et en Chimie organique. La demande de M. Breteau a été examinée et recommandée par notre confrère M. Haller.

2° Une somme égale de 2000^{fr} à M. **Chatton** pour lui donner les moyens de continuer ses intéressantes recherches sur les Péridiniens parasites. Les Péridiniens, qui constituent une bonne part des planctons marins et d'eau douce, étaient considérés jusqu'en 1905 comme des êtres essentiellement libres. Les recherches de M. Chatton, commencées à cette époque, ont modifié complètement ce point de vue et apporté toute une série de découvertes intéressantes et originales que nos confrères MM. Delage, Bouvier et Guignard ont présentées à diverses reprises, et avec de grands éloges, à l'Académie.

3° Une somme de 3000^{fr} à M. **Fr. Croze**, docteur ès sciences, qui désire poursuivre ses travaux sur le phénomène Zeeman dans les spectres de bandes et les spectres de lignes. Les premiers résultats de ces études ont été publiés dans nos *Comptes rendus* et dans la thèse de doctorat de M. Croze. Pour aller plus loin, M. Croze a besoin d'appareils plus lumineux et plus dispersifs. La subvention de l'Académie l'aidera à poursuivre des travaux qui, d'après l'opinion de notre confrère M. de Gramont, ont beaucoup contribué au progrès de nos connaissances spectroscopiques et lui permettra d'acquérir un grand réseau concave de 6^{m} de rayon en même temps qu'un objectif de 16^{cm} d'ouverture.

4° Une somme de 6000^{fr} à M. **Hemsalech**, docteur ès sciences, maître ès sciences de l'Université de Manchester.

Depuis plus de 20 ans, M. Hemsalech poursuit avec succès de très intéressantes recherches de spectroscopie que l'Académie a déjà récompensées en décernant le prix Hébert à ce distingué physicien. La subvention proposée lui permettra de se procurer un transformateur à résonance du type imaginé par MM. Hemsalech et Tissot, en même temps qu'une batterie de condensateurs, et d'accroître ainsi dans une proportion notable, devenue nécessaire, la puissance de son outillage.

5° 2000^{fr} au P. **Laïs**, directeur de l'Observatoire du Vatican. Le P. Laïs est chargé des travaux que son Observatoire s'est engagé à exécuter dans le plan général de la publication de la Carte photographique du Ciel. Il a

en ce moment 50 clichés à faire tirer en héliogravure. En additionnant tous les fonds disponibles, il manquerait encore 5000^{fr} pour le tirage des 50 clichés.

La Commission, qui sait tout l'intérêt que l'Académie porte à l'exécution de la Carte du Ciel, propose d'attribuer au P. Laïs la somme de 2000^{fr} indiquée plus haut, sous la condition, proposée spontanément par le P. Laïs, que 100^{fr} seront attribués pour chaque carte et que les cuivres deviendront, après le tirage, la propriété de l'Observatoire de Paris.

6° Une somme de 2000^{fr} à M. **Pellegrin**, assistant au Muséum, pour lui faciliter la poursuite de ses recherches et la continuation de ses publications concernant principalement les Poissons d'Afrique.

M. Pellegrin, qui a bénéficié en 1913 d'une subvention de 2000^{fr}, l'a très utilement employée et a fait déjà paraître de nombreuses Notes ayant trait aux Poissons du lac Victoria, aux Vertébrés des eaux douces du Maroc, à ceux du Sahara, aux Poissons des côtes de Mauritanie, du Niger, de Guinée, etc. Ces études lui ont permis d'envisager la publication d'un Volume d'ensemble qui sera consacré aux Poissons des eaux douces d'Afrique et, plus particulièrement, à ceux des colonies françaises. Il y a là un intérêt à la fois scientifique et national qui nous paraît amplement justifier notre proposition.

7° 2000^{fr} à M. **Trousset**, docteur ès sciences, assistant à l'Observatoire de Bordeaux, pour l'aider dans ses études relatives à la théorie des petites planètes, dont le nombre s'accroît chaque jour.

Dans sa réunion de Saint-Pétersbourg, l'Association internationale des Académies a donné son patronage à une œuvre internationale ayant pour objet l'étude systématique, et poursuivie méthodiquement, des petites planètes. Grâce à la subvention accordée à M. Trousset, la France prendra une part très honorable à ce travail d'intérêt général.

8° 2000^{fr} à M. **Vigouroux**, professeur à la Faculté des Sciences de Bordeaux, pour lui permettre de continuer ses recherches sur le silicium et ses différentes variétés. Ces recherches, dans lesquelles il faut faire usage d'acide fluorhydrique, exigent l'emploi de récipients d'un prix élevé.

9° Une somme de 3000^{fr} à M. **Alluaud**, chargé de missions scientifiques, qui désire continuer la publication, entreprise avec le Dr R. Jeannel, des

résultats scientifiques de trois voyages de recherches en Afrique orientale et centrale, plus spécialement sur la faune et la flore des montagnes à neiges éternelles de l'Afrique équatoriale (Kilima-n'djaro, Kénia, Ruwenzori) et de la faune cavernicole de la côte de l'océan Indien. Il reste encore à publier une quinzaine de Mémoires et une douzaine de manuscrits, qui sont prêts pour l'impression.

10° Une somme de 9000fr, à répartir également entre MM. **Pitart**, professeur à l'École de médecine et de pharmacie de Tours, **de Gironcourt**, ingénieur agronome, **Lecointre**, ingénieur chimiste, tous les trois membres de la mission d'études scientifiques du Maroc, organisée par la Société de Géographie.

Cette proposition se justifie d'elle-même et nous n'avons qu'à rappeler à l'Académie les Rapports ultérieurs de la Commission.

11° Une somme de 2000fr à M. **Vasseur**, professeur de Géologie à la Faculté des Sciences de Marseille, qui désire continuer ses fouilles géologiques dans un gisement fossilifère du Lot-et-Garonne. Ce gisement, que M. Vasseur a découvert il y a une vingtaine d'années, appartient au terrain oligocène et présente une richesse exceptionnelle en restes de Vertébrés. Il a commencé à l'explorer dès 1912 et a pu réunir, à la Faculté des Sciences de Marseille, une admirable série paléontologique, comprenant des types de Mammifères nouveaux et des pièces d'une conservation surprenante. C'est pour continuer ces fouilles, qui permettront de compléter certains débris insuffisants appartenant à des espèces nouvelles, que M. Vasseur demande la subvention proposée par votre Commission.

12° Une somme de 3500fr à M. **Mauguin**, docteur ès sciences, chargé du Cours de Minéralogie et de Cristallographie à la Faculté des Sciences de Nancy, pour la continuation de ses intéressants travaux sur les cristaux liquides et les remarquables phénomènes d'orientation que présentent ces corps singuliers quand on les place dans un champ magnétique. Dans cet ordre de recherches, M. Mauguin a obtenu déjà des résultats extrêmement importants, tels, par exemple, que la mise en évidence de l'agitation thermique par les effets optiques dus aux rapides oscillations des molécules autour d'une orientation moyenne, ou encore un cas tout à fait nouveau de dimorphisme résultant d'une action, jusque-là inconnue, du champ magnétique.

La subvention proposée permettra à M. Mauguin de faire construire l'électro-aimant qui lui est indispensable pour la continuation de ses recherches.

13° 2000fr à M. **Anthony**, docteur ès sciences, pour subvenir aux frais qu'entraînent ses recherches sur le déterminisme des caractères morphologiques et l'action des facteurs primaires au cours de l'évolution. Cette subvention permettra à M. Anthony de publier l'Ouvrage où il a l'intention d'exposer les recherches qu'il a poursuivies depuis plus de 15 ans et les conclusions auxquelles il a été conduit.

14° 4000fr à M. **Andoyer**, membre du Bureau des Longitudes, professeur d'astronomie à la Faculté des Sciences de Paris.

Il y a trois cents ans que Napier a calculé ses premières Tables de logarithmes; après lui, d'autres mathématiciens ont perfectionné ses méthodes de calcul, tant pour les logarithmes des nombres que pour ceux des lignes trigonométriques. Jusqu'à ces dernières années, l'œuvre de ces fondateurs n'avait pas été surpassée dans son ensemble : elle demeurait limitée aux mêmes approximations, et entachée des mêmes erreurs.

A notre époque, où la précision des mesures exige une précision nouvelle dans les calculs, il y avait un intérêt scientifique de premier ordre à reprendre l'œuvre ancienne, pour l'amener à un plus haut degré de perfection, non dans un intérêt spéculatif, mais en vue des applications. L'insuffisance des Tables à sept ou même à huit décimales, pour les calculs précis de l'Astronomie et de la Géodésie, est connue depuis longtemps; d'autre part, les valeurs naturelles des lignes trigonométriques, abandonnées après l'invention des logarithmes, retrouvent aujourd'hui un emploi général, puisqu'elles sont le mieux appropriées à la pratique toujours grandissante des calculs effectués directement à l'aide de machines.

Pour ces diverses raisons, M. Andoyer a entrepris l'œuvre vraiment colossale de recalculer ces diverses Tables, avec un plus grand nombre de décimales, d'après des méthodes nouvelles et exactes. Cette œuvre fera le plus grand honneur à la Science française.

En 1911, M. Andoyer a publié une Table nouvelle et complète, contenant les logarithmes à quatorze décimales des lignes trigonométriques, de dix en dix secondes sexagésimales, accompagnée de Tables préliminaires d'une

précision encore supérieure. Pour cette première œuvre, l'Académie lui a décerné l'un de ses prix.

Après cela, M. Andoyer a commencé l'impression, dans les mêmes conditions, et après achèvement complet du manuscrit, d'un nouveau Volume qui renfermera les valeurs naturelles à quinze décimales des six lignes trigonométriques. Pour achever l'œuvre entreprise, il lui reste à préparer et à publier une nouvelle Table des logarithmes des nombres, travail dont il a déjà dressé le plan et préparé la réalisation. Malheureusement, il lui est impossible, en raison des charges croissantes de son enseignement et de ses fonctions de directeur des calculs au Bureau des Longitudes, d'assurer seul, comme il l'avait fait jusqu'ici, la tâche d'exécuter tous les calculs nécessaires. Il aurait besoin de faire exécuter sous ses yeux les calculs par une personne d'habileté éprouvée; il estime *à priori* qu'une somme de *huit mille francs* serait suffisante, c'est cette somme qu'il demande à l'Académie sur le Fonds Bonaparte.

La Commission estime qu'il y a lieu d'accorder une subvention à M. Andoyer pour mettre sur pied cette Table à laquelle restera attaché le nom du Fonds Bonaparte. Comme le travail doit durer environ trois ans, la Commission propose d'allouer cette année une subvention de *quatre mille francs*.

15° 4000fr à M. **Bénard** pour lui permettre de reprendre, sur une très grande échelle, ses recherches d'Hydrodynamique expérimentale. Notre confrère, M. Deslandres, a bien voulu mettre à la disposition de M. Bénard, pour ses expériences, la grande pièce d'eau de Meudon. La Commission estime qu'il y a lieu de fournir à M. Bénard les ressources nécessaires pour l'installation en grand des dispositifs d'enregistrement optiques qu'il a imaginés au cours de ses recherches antérieures sur ce très intéressant sujet.

16° 2000fr à M. **Chauvenet**, docteur ès sciences, chargé de cours à la Faculté des Sciences de Besançon, pour lui permettre de continuer ses travaux sur le zirconium et les combinaisons complexes de cet élément. M. Chauvenet désire se trouver en mesure d'acheter les matières premières et les appareils permettant de faire des mesures physiques sur les produits obtenus.

17° 2000fr à M. **François Franck**, professeur au Collège de France. Notre collègue nous a indiqué plusieurs sujets de recherche qu'il a en vue.

La subvention proposée aurait uniquement pour but de lui permettre de continuer l'étude chronographique du développement de l'embryon avec examen spécial de la fonction rythmique du cœur.

18° Une somme de 2000^{fr} à M. Sauvageau, professeur à l'Université de Bordeaux.

M. Sauvageau a exécuté l'an dernier, sur les Algues marines, une série de recherches qui ont fait l'objet d'un important Mémoire. Divers travaux publiés dans ces derniers temps sur le développement des Laminaires ayant fourni des résultats qui ne concordent pas avec ceux du grand algologue Thuret, il serait très intéressant de reprendre les observations sur ce sujet. C'est pour permettre à M. Sauvageau de se livrer à cette étude que la Commission lui a alloué une somme de 2000^{fr}.

En résumé, la Commission vous propose l'emploi suivant des sommes mises à la disposition de l'Académie par la générosité de notre confrère, le Prince Bonaparte :

		fr
1.	M. P. Breteau	2 000
2.	M. Chatton	2 000
3.	M. F. Croze	3 000
4.	M. Hemsalech	6 000
5.	M. Laïs	2 000
6.	M. Pellegrin	2 000
7.	M. Trousset	2 000
8.	M. Vigouroux	2 000
9.	M. Alluaud	3 000
10.	M. Pitart M. de Gironcourt M. Lecointre	9 000
11.	M. Vasseur	2 000
12.	M. Mauguin	3 500
13.	M. Anthony	2 000
14.	M. Andoyer	4 000
15.	M. Bénard	4 000
16.	M. Chauvenet	2 000
17.	M. François Franck	2 000
18.	M. Sauvageau	2 000

soit un total de 54500^{fr}.

La Commission avait à sa disposition, outre l'annuité de 50000^{fr} que

versera cette année le Prince notre confrère, une somme de 4000fr, portée à la réserve, et une autre somme dé 3000fr, restituée par un des bénéficiaires qui n'avait pu accomplir sa mission.

Si nos propositions sont acceptées, il restera donc en réserve une somme de 2500fr.

L'Académie adopte, à l'unanimité des suffrages, les propositions de la Commission.

M. le Président de l'Académie, se faisant l'interprète de tous ses confrères, adresse de nouveaux et bien vifs remerciements au Prince Bonaparte pour l'appui si efficace qu'il apporte à la Science française.

La séance est levée à 16 heures trois quarts.

A. Lx.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

Ouvrages reçus dans la séance du 29 juin 1914.

Société internationale des Électriciens. *Travaux du Laboratoire central d'Électricité*, publiés par P. Janet; t. III, 1912-1913. Paris, Gauthier-Villars, 1914; 1 vol. in-4°. (Présenté par M. Bouty.)

Flore générale de l'Indo-Chine, publiée sous la direction de M. H. Lecomte; t. IV, fasc. 2 : *Loganiacées* (fin), *Gentianacées*, par P. Dop et Gagnepain; *Boraginacées*, par Gagnepain et Courchet. Paris, Masson et Cie, février 1914; 1 fasc. in-8°. (Présenté par M. Mangin.)

L'Agave, culture et exploitation, par Félicien Michotte. Paris, Augustin Challamel, 1914; 1 vol. in-8°. (Présenté par M. Prillieux.)

Bulletin des séances de la Société des Sciences de Nancy; série III, t. XV, fasc. 1; 15e année, janvier-mars 1914. Nancy, Albert Barbier, 1914; 1 vol. in-8°.

Seismometrische Beobachtungen in Potsdam, in der Zeit vom 1 *Januar bis* 31 *Dezember* 1913. Berlin, P. Stankiewicz, 1914; 1 fasc. in-8°.

Das Geoid im Haz, mit fünf Karten und mehreren Figuren im Text und einer stereoskopischen Aufnahme, von A. Galle. Berlin, 1914; 1 fasc in-4°.

The Weed Flora of Iowa, by L.-H. Pammel and others. (*Iowa Geological Survey*, Bulletin n° 4.) Des Moines, 1913; 1 vol. in-8°.

Minnesota Plant Studie. V : *Guide to the autumn flowers of Minnesota field and garden*, by F.-E. Clements, C.-O. Rosendahl and F.-K. Butters. Minneapolis, 1913; 1 fasc. in-8°.

Report of the eighty-third meeting of the British Association for the Advencement of Science : Birmingham, 1913, *september* 10-17. Londres, John Murray, 1914; 1 vol. in-8°.

ERRATA.

—

(Séance du 29 juin 1914.)

Note de M. *A. Blondel*, Analyse des réactions de l'induit dans les alternateurs :

Page 1964, *ajouter au Tableau*, 1[re] *colonne*, *le renvoi suivant :* les trois dernières formules de la colonne sont établies en supposant $\mathcal{R}_a$ négligeable devant $\mathcal{R}_e$; s'il en est autrement, $\frac{\mathcal{R}_e}{\mathcal{R}_{f_1}}$ est à remplacer par $\frac{\frac{\mathcal{R}_a}{\nu_2} + \mathcal{R}_e}{\mathcal{R}_{f_1}}$.

Page 1965, ligne 16, *remplacer les mots* à cette composante active, *par* à cette composante s'ajoute une composante active.

Même page, note [1], ligne 2, *au lieu de* induit *a*, *lire* inducteur *a*.

Note de M. *H. Parenty*, Sur une loi expérimentale de l'écoulement des gaz et de la vapeur à travers les orifices :

Page 1975, ligne 7, *au lieu de* $I_1 m S \ldots$, *lire* $I_1 = m S \sqrt{\ldots}$.

Même page, ligne 11 en remontant, *au lieu de* valeurs 1,035 et 1,0373, *lire* valeurs 1,0083 et 1,0375.

Page 1976, ligne 13, *au lieu de* $\frac{I}{I_L}$, *lire* $\frac{I_L}{I}$.